

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
KEEMIA INSTITUUT

Maarja Pohl
SÜSINIKNANOTORUDE MÕJU TITAANKARBIIDIST
SÜNTEESITUD SÜSINIKMATERJALIDEL PÕHINEVATE
SUPERKONDENSAATORITE KARAKTERISTIKUTELE

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Indrek Tallo, Ph.D.

Alar Jänes, Ph.D.

Tartu 2016

Infoleht

Süsiniknanotorude mõju titaankarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalidel põhinevate superkondensaatorite karakteristikutele

Töö eesmärgiks oli uurida süsiniknanotorude mõju karbiididest sünteesitud süsinikel põhinevate superkondensaatorite elektrokeemilistele karakteristikutele. Töö uudsus seisneb lähtekarbiidi sünteesimeetodis, milleks kasutati sool-geel meetodit, kus süsiniknanotorud lisati otse lähtekarbiidi lahusesse. Selleks sünteesiti esmalt sool-geel meetodil titaankarbiidi lähteaine ning kolme erineva süsiniknanotrude massiprotsendiga (0,5 %, 1 % ja 2 %) karbiidid. Seejärel saadi kõikide proovide kloreerimisel süsinikmaterjalid. Saadud materjale uuriti röntgendifraktsioonspektroskoopia, Raman spektroskoopia, madaltemperatuurse N_2 ja CO_2 sorptsiooni ning skaneeriva elektronmikroskoopia meetoditega. Lisaks teostati saadud süsinikmaterjalide elektrokeemiliste omaduste mõõtmised, kasutades tsüklilise voltamperomeetria, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise, impedantsspektroskoopia ning konstantse võimsuse meetodeid.

Valmistatud süsinikmaterjalid olid mikro- ja mesopoorse ning nende eripind oli kuni $2150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Elektrokeemiliste omaduste hindamiseks valmistati süsinikmaterjalidest superkondensaatori elektrodid ning elektrolüüdiks kasutati ühe molaarset trietüülmetüülammoonium tetrafluoroboraadi lahust atsetonitriilis. Elektrokeemiliste mõõtmiste andmetest selgus, et sool-geel meetodil valmistatud lähtekarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalid koos süsiniknanotorudega sobivad superkondensaatorite elektrodide materjalideks, näidates väga häid omadusi suurtel täis- ja tühjakslaadimise võimsustel. Mahtuvuse väärtused saadi kuni 106 F g^{-1} ning mõõdetud võimsustihedused olid kuni $P = 200 \text{ kW kg}^{-1}$ (energiatihedusel 21 Wh kg^{-1}).

Märksõnad: sool - geel meetod, karbiididest sünteesitud süsinik, elektrokeemia

CERCS kood: T150 materjaliteadus, T140 energeetika, T401 elektrokeemia

Influence of Carbon Nanotube Additives to Carbide - Derived Carbon Based Electrode Materials for Supercapacitors

The aim of this study was to investigate the influence of carbon nanotube additives to carbide - derived carbon based electrode materials for supercapacitors. The novelty of this work was using sol - gel chemistry for synthesizing primary carbides. In sol - gel method the carbon nanotubes were added directly into the carbide precursor solution. TiC carbide precursors with

different weight percentage of carbon nanotubes (0.5 %, 1 % and 2 %) were synthesized and then chlorinated. Materials (carbides and obtained carbons) were characterized by X-ray diffraction, low-temperature N₂ and CO₂ sorption, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and by different electrochemical methods (cyclic voltammetry, constant current charging and discharging, impedance spectroscopy and constant power methods). The obtained carbon materials were micro- and mesoporous and specific surface area values were up to 2150 m² g⁻¹.

Electrochemical measurements were carried out in a two electrode system and 1 M triethylmethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile (TEMABF₄ + AN) was used as the electrolyte. Electrochemical measurements showed that titaniumcarbide - derived carbon with carbon nanotube additives, which precursor carbide was synthesized by sol – gel method, are very good materials for high power density supercapacitors, demonstrating excellent characteristics in charging and discharging condition at high power densities. The capacitance value calculated was up to 106 F g⁻¹ and measured power density $P = 200 \text{ kW kg}^{-1}$ (at $E = 21 \text{ Wh kg}^{-1}$).

Keywords: sol - gel method, carbide - derived carbon, electrochemistry

CERCS code: T150 Materials Science, T140 Energetics, T401 Electrochemistry

Kasutatud lühendid

TEMABF ₄	- trietüülmetüülammoonium-tetrafluoroboraat
AN	- atsetonitriil
BET	- Brunauer-Emmett-Telleri teooria
CC	- konstanse vooluga täis- ja tühjakslaadimise meetod (<i>ingl. k. constant current charging and discharging method</i>)
CDC	- karbiididest sünteesitud süsinik (<i>ingl. k. carbide derived carbon</i>)
CNT	- süsiniknanotoru (<i>ingl. k. carbon nanotube</i>) Siin ja edaspidi tähistab CNT mitmeseinalist süsiniknanotoru.
CV	- tsükliline voltamperomeetria (<i>ingl. k. cyclic voltammetry</i>)
EIS	- elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (<i>ingl. k. electrochemical impedance spectroscopy</i>)
EKKK	- elektrilise kaksikkihi kondensaator
FWHM	- piigi laius poolel kõrgusel (<i>ingl. k. full width at half maximum</i>)
GAI	- üldine adsorptsiooni isotherm (<i>ingl. k. general adsorption isotherm</i>)
IUPAC	Rahvuvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit (<i>ingl. k. International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
NLDFT	- mittelokaalne tihedusfunktsionaali teooria (<i>ingl. k. non-local density functional theory</i>)
SAIEUS	- statistiline modelleerimismeetod (<i>ingl. k. solution of the adsorption integral equation using splines</i>)
SEM	- skaneeriv elektronmikroskoopia
TiC	- titaankarbiid
XRD	- röntgendifraktsioon

Sisukord

1.	Sissejuhatus.....	7
2.	Kirjanduse ülevaade.....	8
2.1.	Karbiididest sünteesitud süsinik	8
2.2.	Süsiniknanotorud	9
2.3.	Sool-geel meetod	9
2.4.	Elektrilise kaksikkihi kondensaatorid.....	10
2.5.	Elektriline kaksikkiht.....	11
2.6.	Adsorptsiooniteooriad	12
2.6.1.	Süsiniku poorsus ja eripind	12
2.6.2.	Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid	13
2.6.3.	Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria ja eripinna leidmine.....	13
2.6.4.	Summaarne pooriruumala ja keskmine pooriraadius	14
2.6.5.	Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFT) teooria	14
2.7.	Struktuuranalüüsi meetodid	15
2.7.1.	Röntgendifraktsioonanalüüs	15
2.7.2.	Raman spektroskoopia	15
2.7.3.	Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	16
2.8.	Elektrokeemilised uurimismeetodid	16
2.8.1.	Konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise meetod.....	16
2.8.2.	Tsükliline voltamperomeetria	17
2.8.3.	Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia.....	18
2.8.4.	Superkondensaatori energia-ja võimsustihedus	19
3.	Eksperimentaalne osa.....	21
3.1.	Lähtekarbiidi süntees sool-geel meetodil	21
3.2.	Süsinikmaterjalide süntees	22
4.	Materjalide karakteriseerimine ja tulemuste analüüs.....	24
4.1.	Röntgendifraktsioonanalüüs	24
4.2.	Raman spektroskoopia analüüs	24
4.3.	Sorptsioonanalüüs.....	25
4.4.	Skaneeriva elektronmikroskoopia analüüs	26
5.	Elektrokeemilised mõõtmised ja tulemuste analüüs	27
5.1.	Tsüklilise voltamperomeetria tulemuste analüüs	27
5.2.	Konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise meetodi tulemuste analüüs	28

5.3.	Impedantsspektroskoopia tulemuste analüüs.....	28
5.4.	Ragone graafikute analüüs.....	30
6.	Kokkuvõte.....	31
7.	Influence of Carbon Nanotube Additives to Carbide - Derived Carbon Based Electrode Materials for Supercapacitors.....	33
8.	Tänuavaldused	35
9.	Kasutatud kirjandus	36
10.	Lisad	41

1. Sissejuhatus

Tänapäeval on aina olulisemaks muutumas taastuenergia kasutamine, milleks on hädavajalikud head energiasalvestussüsteemid. Energiasalvestusseadmed peavad salvestama suure hulga laengut ja salvestatud energia kiiresti taasgenereerima. Heaks energiasalvestussüsteemiks on seega superkondensaatorid ehk elektrilise kaksikkihi kondensaatorid. Superkondensaatoritest on võimalik energiat kätte saada väga kiiresti (sekundite suurusjärgus) ning nende eelisteks on pikk eluiga (rohkem kui 100 000 tsükli), hea efektiivsus, väga kõrge võimsustihedus. Superkondensaatorite puuduseks on nende suhteliselt madal energiatihedus (võrreldes patareidega). Seega, perspektiivsemad superkondensaatorite kasutusala oleks elektrivõrkudes taastuenergia salvestamiseks ja kvaliteedi (sagedus, vooluimpulsside silumine) tagamiseks ning auto- ja transporditööstuses.

Superkondensaatorite karakteristikud sõltuvad oluliselt kasutatud elektroomaterjalist. Enamasti kasutatakse orgaanilist päritolu või karbiididest sünteesitud süsinikust valmistatud elektroode. Karbiididest sünteesitud süsinikmaterjalide eelis seisneb võimaluses kontrollida sünteesi käigus saadud süsinikmaterjali poorsust, pooride ruumala ja eripinda. Saadud materjalide juhtivuse parendamiseks lisatakse karbiididest sünteesitud ja muud päritolu süsinikmaterjalidesse mitmesuguseid hästijuhtivaid süsinikke (grafiit jt.). Parema juhtivusega elektroodid annavad superkondensaatoritele suurema võimsustiheduse, mis võimaldab nende kiiret täis- ja tühjakslaadimist ning ühtlasi paremaid võimsuslikke karakteristikuid.

Käesoleva töö eesmärgiks oli esmalt sünteesida titaankarbiid ja titaankarbiidi-süsiniknanotorude komposiidid sool-geel meetodil ning seejärel titaankarbiidi ja komposiitide kloorimise käigus sünteesitud süsinik karakteriseerida. Töös uuriti saadud süsinikest valmistatud elektroodide elektrokeemilisi omadusi kaheelektroodsete sümmeetriliste superkondensaatorite näitel. Antud töö uudsus seisneb lähtekarbiidi sünteesimeetodis, kus sool-geel meetodit kasutades lisatakse süsiniknanotorud otse lähtekarbiidi lahusesse.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Karbiididest sünteesitud süsinik

Karbiididest sünteesitud süsinikuks (CDC – ingl. k. *carbide derived carbon*) nimetatakse süsinikmaterjali, mis saadakse, kui lähtekarbiidist eraldatakse selektiivse söövitamisega metalli aatomid. Saadud CDC omadused sõltuvad lähtekarbiidist, lisandite (katalüsaatorite, eelkõige Fe rühma metallide kloriidide) olemasolust, sünteesi temperatuurist, rõhust ja sünteesimeetodist. Tüüpilisemad meetodid karbiididest sünteesitud süsiniku saamiseks on kõrgtemperatuurne halogeenimine, hüdrotermiline lagundamine ja termiline lagundamine [1 - 2].

Karbiidide halogeenimine süsiniku saamiseks seisneb metallkarbiidi selektiivsel reageerimisel gaasiliste halogeenidega (tavaliselt gaasilise klooriga). Lihtsustatult kulgeb reaktsioon võrrandi (1) järgi:



kus M on metalliaatom, A on halogeen ja $M_x A_y$ on reaktsiooni produkt (tavaliselt metall kloriid). Kloreerimisreaktsioon viiakse enamasti läbi kõrgetel temperatuuridel (400 - 1200 °C), kusjuures süsinikmaterjale saab sünteesida väga erinevatest binaarsetest ja ternaarsetest karbiididest (*Mxenes* – kahedimensionaalsed korrapärased siirdemetallkarbiidid), nagu näiteks SiC, TiC, ZrC, V₂C, NbC, Nb₂C, TaC, Ta₂C, Cr₃C₂, Mo₂C, MoC, W₂C, WC, BaC₂, CaC₂, SrC₂, Al₄C₃, B₄C, Fe₃C, Ti₃SiC₂ ja Ti₂AlC [3 - 12]. Metallkarbiidi kloreerimisel saadakse sõltuvalt sünteesi tingimustest poorne ja amorfne (puhta TiC või SiC madalamal temperatuuril kloreerimisel), osaliselt või täielikult grafitiseerunud või muu struktuuriga (näiteks nanotünnid Al₄C₃ kloreerimisel, turbostraatne, lamellaarne, kvaasisfäärilised süsinikuosakesed e. *carbon-black* jne.) süsinikmaterjal. Sünteesitud süsiniku kristallvõre pooride suurus, kuju ja struktuur sõltuvad lähtekarbiidi kristallparameetritest ja metalli aatomi mõõtmetest (lisa 1). Samuti sõltub pooride suurus sünteesi temperatuurist, lisandite olemasolust algkarbiidis ning süsiniku järeltöötlemisest (aktiveerimine, oksüdeerimine) [1 - 2].

Hüdrotermilise meetodiga karbiididest süsiniku saamiseks kasutatakse superkriitilises olekus vett, temperatuure vahemikus 400 - 1000 °C ja kõrget rõhku (kuni 100 MPa). Lähtekarbiidi termilise lagundamise käigus lagundatakse lähtematerjal süsinikuks vaakumis või kõrgtemperatuurises inertses atmosfääris [1 - 2].

Karbiididest sünteesitud materjale saab sobiva eripinna ning kitsa poorijaotuse tõttu rakendada näiteks superkondensaatorite ja Li-ioon patareide elektrodimaterjalidena [13 - 15],

gaaside (metaani, vesiniku) salvestamiseks [16 - 18] ning katalüsaatorite kandjatena kütuseelementides [19 - 21]. Samuti on karbiididest sünteesitud süsinik väga hea erinevate molekulide selektiivseks adsorbeerimiseks. Seega saab karbiididest sünteesitud süsinikku kasutada näiteks ka toksiinide eemaldamiseks verest [22 - 23] ning vee magestamiseks [24].

2.2. Süsiniknanotorud

Süsiniknanotorusid (CNT – ingl. *k. carbon nanotubes*) võib käsitleda kui keerdunud grafeenilehtesid, kus süsiniku aatomid esinevad sp^2 hübridisatsioonis. Süsiniknanotorud on väga suure pikkus - diameeter suhtega, mis võib ulatuda kuni 100 000 000 [25]. CNT-de pikkus võib ulatuda kuni mitmekümne sentimeetrini ning nende diameeter on tavaliselt paarkümmend nanomeetrit. Süsiniknanotorud on väga suure elastsusmooduliga (kuni ~ 1 TPa) ning väga tugevad (tõmbetugevus kuni 150 GPa). Süsiniknanotorusid saab edukalt lisada teistesse materjalidesse, näiteks mitmesugustesse süsinikmaterjalidesse, et parendada nende elektrijuhtivust. Süsiniknanotorusid võib jaotada ühe-, kahe- ja mitmeseinalisteks. Mitmeseinaliste süsiniknanotorude elektrijuhtivus ei suurene märgatavalt võrreldes üheseinaliste nanotorudega, sest elektrit juhib ainult mitmeseinaliste süsiniknanotorude välimine pind [26 - 28].

2.3. Sool-geel meetod

Sool-geel meetod seisneb lahusesse sooli (nanoosakeste dispersioon) tekitamises, mis seejärel sobivates tingimustes geelistub. Geeli kuumutamisega eemaldatakse lahusti ning materjal tiheneb. Võrreldes teiste komposiitmaterjalide sünteesimeetoditega on sool-geel meetodi eeliseks see, et lähteaineid on omavahel võimalik segada molekulaarsel tasandil, mille tõttu on saadud lõpp-produktid homogeense struktuuriga. Alkoksiidide kasutamisel on sool-geel meetodi puuduseks alkoksiidide niiskustundlikkus, mille tõttu valmistatavate materjalide reprodutseerimine vajab kindlaid kontrollitud tingimusi [27, 29, 30].

Metallkarbiidi sünteesimisel sool-geel meetodil kasutatakse katioonide allikana metallalkoksiidi ja süsiniku allikana orgaaniliste anioonide jt. komponentide polükondensatsioonireaktsiooni. Metallalkoksiidi täielikuks polükondensatsiooniks on vajalik kasutada süsiniku allikana ühendeid, millel on kaks või rohkem OH^- -rühma. Selleks sobivad näiteks mitmesugused dioolid, dihidroksübenseenid, polüsahhariidid ja dihidroksükarboksüülhapped. Metallalkoksiidi hüdrolüüsi, kondensatsiooni, vanandamise ja termilise tötluse protsesside tulemusena saadakse metalloksiid. Peale metalloksiidi

polümeerse lähteaine pürolüüsi ja karbotermilist taandamist saadakse lõpp-produktina metallkarbiid, mille osakeste suurst, morfoloogiat ning poorsust (nanopulbrid, kiled, fiibrid, monoliidid, aerogeelid jne (lisa 2)) on lihtne kontrollida reaktsiooni tingimusi varieerides [27, 29, 30].

2.4. Elektrilise kaksikkihi kondensaatorid

Elektrilise kaksikkihi kondensaatorid (EKKK) ehk superkondensaatorid on energiasalvestusseadmed, mis salvestavad energiat tänu elektrilise kaksikkihi moodustumisele laetud elektroodi pinnale. EKKK-d salvestavad laengut elektrostaatiliselt, mistõttu on nende täis- ja tühjakslaadimine kiire ja seega võimsustihedus suur. Elektroodimaterjalidena kasutatakse tavaliselt poorset süsinikku, mis võimaldab tänu suurele eripinnale salvestada massiühiku kohta kordades suuremat energiatihedust võrreldes tavaliste plaatkondensaatoritega. Erinevalt EKKK-dest toimuvad patareides laenguülekandeprotsessid, mistõttu on võrreldes EKKK-dega nende täis- ja tühjakslaadimine kordades aeglasem. Kuna energiatiheduselt jäävad EKKK-d siiski patareidele alla (lisa 3), siis otsitakse intensiivselt võimalusi, et parendada superkondensaatorite energiatihedust, kuid samas mitte halvendades sellega nende võimsustihedust. EKKK-sid saab rakendada elektrisõidukites, energiaseadmete võimsuse jaotuse ja stabiilsuse säilitamiseks, elektrisüsteemide akusid toetavate komponentidena, elektrokeemilistes käivitajates/ajamites, kaasaskantavates elektroonikaseadmetes jne [31 - 34].

EKKK-de teoreetilised maksimaalsed energia (E_{\max})- ja võimsustihedused (P_{\max}) arvutatakse valemite (2) ja (3):

$$E_{\max} = \frac{1}{2} CV^2, \quad (2)$$

$$P_{\max} = \frac{1}{4R_s} V^2, \quad (3)$$

kus R_s on superkondensaatori järjestiktakistus, mis põhiliselt on määratud sisetaktusega. Võrranditest (2) ja (3) järeldub, et EKKK energia- ja võimsustihedused sõltuvad oluliselt rakendatavast potentsiaalist. Maksimaalne rakendatav potentsiaal sõltub oluliselt süsteemis kasutatava elektrolüüdi ja elektroodimaterjalide puhtusest ja elektrokeemilisest aktiivsusest. Vesilahustel põhinevate elektrolüütide korral on rakendatav rakupotentsiaal kuni 1,23 V (praktiliste rakenduste korral enamasti alla 1 V), orgaaniliste elektrolüütide puhul saab kasutada rakupotentsiaali kuni 3,2 V. Valemist (3) lähtub, et mida suurem on EKKK järjestiktakistus,

seda madalam on võimsustihedus. Valemist (2) lähtub, et EKKK energiatihedus on võrdeline elektroodi mahtuvusega. Energiatiheduse suurendamiseks sobivad elektroodimaterjaliks hästi suure eripinnaga karbiididest sünteesitud süsinikmaterjalid [35].

2.5. Elektriline kaksikkiht

Esmakordselt kirjeldas elektrilist kaksikkihti 1853. aastal Helmholtz [33 - 34, 36]. Helmholtzi teooria kohaselt moodustub elektriline kaksikkiht elektroodi pinnale kahe paralleelse ja vastasmärgiliste laengutega osakeste kihtidena. Sisemine kiht moodustub vahetult elektroodi pinnale ning teine monokiht moodustub elektroodi pinna lähedal asuvatest elektrolüüdis olevatest ionidest. Nende kihtide vaheline diameeter on umbes solvendi molekuli (vee molekuli) paksune. Helmholtzi teooria eeldab, et laengutihedus on jaotunud üle kogu pinna ühtlaselt. Sellisel juhul arvutatakse mahtuvus valemiga (4):

$$C_H = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{d}, \quad (4)$$

kus ε on elektrolüüdi suhteline dielektriline läbitavus, ε_0 on vaakumi dielektriline läbitavus, d on Helmholtzi kaksikkihi paksus (vee molekuli lineaarmõõde) ja S on elektroodi eripind. Helmholtzi teooria töötab eksperimentaalselt hästi kontsentreeritud elektrolüütide korral, kuid ei arvesta, et mahtuvus sõltub süsteemi temperatuurist, elektrolüüdi kontsentratsioonist ning kasutatavast potentsiaalist.

Teine teooria, mis 1900-ndate aastate alguses elektrilise kaksikkihi kohta välja töötati, oli Gouy - Chapmani teooria [33 - 34, 36]. Gouy - Chapmani teooria arvestab seda, et mahtuvus sõltub rakendatavast potentsiaalist ning ionide kontsentratsioonist. Gouy - Chapmani teooria kohaselt on ionid kui laetud punktid ilma ruumalata, mis on pidevas soojusliikumises ning soojusliikumine takistab ionidel elektroodi pinnale adsorbeeruda. Seega puudub elektroodi pinnal kompaktne Helmholtzi kiht ning elektriline kaksikkiht elektroodi ja elektrolüüdi lahuse piirpinnal on pidevas soojusliikumises ehk teisisõnu on tegemist difuusse kihiga. Gouy - Chapmani teooria kehtib ainult väga lahjade elektrolüüdilahuste korral ning ei arvesta ionide tegelikke mõõtmeid.

1924. aastal ühendas Helmholtzi ja Gouy - Chapmani teooria Stern [33 - 34, 36]. Sterni teooria kohaselt esineb elektrootide pinnal nii Helmholtzi teooriast tuntud kompaktne kiht kui ka Gouy - Chapmani difuusne kiht. Sterni teooria arvestab nii ionide mõõtmeid ning seda, et ionid võivad adsorbeeruda spetsiifiliselt.

Sterni teooriat arendas omakorda edasi Grahame 1947. aastal [33 - 34, 36]. Grahame teoorias esineb kolm kihti: sisemine ja välimine Helmholtzi kiht ning difuusne kiht. Sisemine Helmholtzi kiht moodustub elektroodi pinna lähedale spetsiifiliselt adsorbeeruvatest ionidest. Sisemise Helmholtzi kihi tasand on võrdeline spetsiifiliselt adsorbeerunud ionide tsentri asukohaga. Välimine Helmholtzi kiht moodustub mittespetsiifiliselt adsorbeerunud ionidest. Välimise kihi tasand on võrdeline mittespetsiifiliselt adsorbeerunud ionide raadiuste keskmistatud asukohaga. Kolmas kiht on difuusne kiht, mis moodustub soojusliikumises olevatest ionidest. Grahame teooria kohaselt kompenseeritakse elektroodi laeng kompaktses ja difuusses kihis asuvate ionide laengutega.

Hiljem on arendatud veel mitmeid keerukamaid teooriaid elektrilise kaksikkihi kohta. Näiteks arvestab Bockris - Devanathan - Mülleri teooria ka solvendi mõjusid. Trasatti - Buzzanca teooria aga arvestab madalatel potentsiaalidel aset leidvate ionide spetsiifilist adsorptsiooni, millega kaasneb osaline laenguülekanne iooni ja elektroodi vahel [36].

2.6. Adsorptsiooniteooriad

2.6.1. Süsiniku poorsus ja eripind

IUPACi definitsiooni kohaselt jaotuvad poorid suuruse järgi vastavalt:

- mikropoorid on diameetriga alla 2 nm,
- mesopoorid on diameetriga 2 - 50 nm,
- makropoorid on diameetriga üle 50 nm [37].

Süsinikmaterjali poorsuseks loetakse pooride koguruumala V_p ja materjali näiva ruumala V suhet. Süsinikmaterjali poorsus on oluline elektroodide materjalide, katalüsaatorite, membraanide ja tööstuslike adsorbentide puhul. Materjali eripind on kogu materjali pind (ka pooridest) ruutmeetrites ühe grammi materjali kohta. Materjalide eripinna mõõtmiseks on mitmeid erinevaid variante (vedelikuga täitmine, adsorptsioon, jne). Eripinna väärtus võib varieeruda sõltuvalt meetodist, sest mõnede meetodite puhul pääsetakse ligi ainult avatud pooridele (poorid, millel on kokkupuude materjali välispinnaga). Meetodite puhul, mis võtavad arvesse (röntgentomograafia, FIB – SEM jne) suletud pooride ruumalat (poorid, millel puudub ligipääs materjali välispinnale), on arvutatud eripinna väärtus suurem [37].

2.6.2. Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid

Adsorptsiooniisoterm näitab gaasi adsorptsioonil adsorbeerunud gaasi massi sõltuvust gaasi suhtelisest osarõhust konstantsel temperatuuril. Eristatakse kuut erinevat isotermi kuju tüüpi (lisa 4):

- Tüüp I on iseloomulik mikropoorsetele materjalidele, nagu näiteks aktiveeritud süsinikud ja tseoliidid.
- Tüüp II on iseloomulik mittepoorsetele materjalidele ja makropoorsetele materjalidele ning näitab piiramatut monokihi ja multikihi adsorptsiooni.
- Tüüp III esineb harva, kuid iseloomustab näiteks veeauru adsorbeerumist mittepoolsel süsinikul.
- Tüüp IV on sarnane tüüp II-ga, kuid erinevus on hüstereesisilmuses, mida seostatakse mesopooride kapillaarkondensatsiooniga. Tüüp IV on iseloomulik mesopoorsetele materjalidele.
- Tüüp V on vähelevinud isoterm, mis sarnaneb tüüp III isothermiga, kuid materjalides leidub ka mesopore.
- Tüüp VI isoterm iseloomustab mitmekihilist adsorptsiooni, mis esineb ühtlastel mittepoorsetel pindadel [37 - 39]

Mesopoorsete materjalide adsorptsiooni - desorptsiooni isothermidel esinevad hüstereesisilmused. Isothermidel esinevad hüstereesisilmused kui adsorptsiooni ja desorptsiooni väärtused üksteisest erinevad. IUPAC eristab nelja erinevat hüstereesisilmuse tüüpi (lisa 6):

- H1 tüüpi hüstereesisilmus esineb silindrilise kujuga pooridega materjalis.
- H2 tüüpi hüstereesisilmuse puhul esinevad materjalis pudelikaelakujulised poorid.
- H3 tüüpi hüstereesisilmus esineb pilukujuliste pooride korral.
- H4 tüüpi hüstereesisilmus esineb kitsaste pilukujuliste pooride puhul [37 - 39].

Erinevate materjalide uurimiseks ja võrdlemiseks on vajalik isothermid kvantitatiivne analüüs. Adsorptsiooniprotsesse mesopoorides on raske kirjeldada ning selle pärast kasutatakse sorptsiooni isothermid kvantitatiivseks tõlgendamiseks erinevaid meetodeid. Levinumad neist on Brunauer - Emmett - Teller'i meetod (BET), Dubinin – Radushkevich'i (D-R) meetod, t -graafiku ja α - graafiku meetod ning tihedusfunktsionaali teooria (DFT) [38, 41].

2.6.3. Brunauer-Emmett-Telleri (BET) teooria ja eripinna leidmine

Tavapärane meetod eripinna ja mesopoorisuse leidmiseks on Brunauer - Emmett - Telleri (BET) teooria. Eripinna leidmiseks on hea kasutada BET-i teooriast tulenevat valemit kujul:

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p^0}, \quad (5)$$

kus V on adsorbeerunud gaasi ruumala ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$), V_m on monokihi mahtuvus ruumala järgi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$), p on rõhk tasakaaluolekus (Pa), p^0 on küllastunud rõhk (Pa) ja c on keskmine adsorptsiooniennergia. BET-i teooria kasutamisel eeldatakse, et pind on sile, adsorptsiooniennergia üle kogu pinna on võrdne, pärast esimest kihti on teiste kihtide kondensatsioon ja aurustumine sarnased vee adsorptsioonivõimega, adsorbeerunud molekulide vahel puudub interaktsioon ja kihtide arv on limiteerimata. BET-i teooriast tulenevat võrrandit kasutatakse isothermide tõlgendamiseks, mis on saadud kasutades lämmastikku 77 K juures. BET-i võrrandi kasutamine annab täpsemaid tulemusi mikropoorsete süsinikmaterjalide mõõtmisel suhteliselt madalatel osarõhkudel ($p/p^0 < 0,15$) [38, 40 - 41].

2.6.4. Summaarne pooriruumala ja keskmine pooriraadius

Kui sorptsiooni isothermil esineb platoo (isothermid IV ja V), siis defineeritakse summaarne pooriruumala kui vedeliku ruumala kindlal suhtelisel rõhul p/p^0 (tavaliselt $p/p^0 = 0,95$). Pooriruumala arvutatakse valemist (6):

$$V_p = \frac{W_a}{\rho_l}, \quad (6)$$

kus W_a on adsorbeerunud gaasi kogus grammides ja ρ_l on vedeliku tihedus. Eeldades, et materjalil puudub väline poorne pind, välja arvatud pooride sisemised seinad ning poorid on silindrilise kujuga, arvutatakse keskmine pooriraadius valemiga (7):

$$r_p = \frac{2V_p}{S_{\text{BET}}}, \quad (7)$$

kus V_p on summaarne pooriruumala ning S_{BET} on materjali eripind [41].

2.6.5. Mittelokaalse tihedusfunktsionaali (NLDFIT) teooria

Mittelokaalne tihedusfunktsionaali teooria kirjeldab detailsemalt vedelike käitumist tahkise kumerate seinte läheduses. Adsorptsiooniisothermid poorides määratletakse molekulaarsete vedelik - vedelik ja tahkis - vedelik interaktsioonide energiatega nn. potentsiaalide põhjal. Adsorptsiooniisothermi kuju ja molekulaarsete jõudude vahelist seost kirjeldab üldine adsorptsiooniisothermi (GAI – ingl. *k. general adsorption isotherm*) võrrand (8):

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) f(W) dW, \quad (8)$$

kus $N(P/P_0)$ on eksperimentaalse adsorptsiooni isotermi andmed, W on poori laius, $N(P/P_0, W)$ on üksiku poori laiusega W isotherm, $f(W)$ poorijaotuse funktsioon. GAI võrrand eeldab, et kogu isotherm koosneb üksikutest eraldi seisvatest pooridest, mis on korrutatud nende suhtelise jaotusega $f(W)$ üle kõigi pooride suuruste. Poorijaotuse saamiseks lahendatakse numbriliselt GAI võrrand läbi mittenegatiivse vähimruutude meetodiga [41].

2.7. Struktuuranalüüsi meetodid

2.7.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsioonanalüüsi saab kasutada ainete uurimisel, millel esineb kristallograafiline korrapära. Meetod baseerub röntgenkiirguse difraktsioonil erinevatelt aatomtasanditel kristallvõres. Igale tasandile vastavad erinevad difraktsioonimaksimumid, mille intensiivsuste ning asukoha järgi saab infot materjali struktuuri kohta. Amorfne faas difraktogrammil piike ei anna. Karbiididest sünteesitud süsinike difraktogrammidel esinevad 3 iseloomulikku piiki: (002), (100)/(101) ja (004) vastavalt $2\theta \sim 26^\circ$, $\sim 43^\circ$, $\sim 54^\circ$ juures. 002 ja 004 difraktsioonipiigid (vastavalt $2\theta \sim 26^\circ$, $\sim 54^\circ$ juures) tulenevad paralleelsetest grafeeni lehtedest. (100)/(101) piik $\sim 43^\circ$ juures karakteriseerib grafeeni kihi planaarse sümmeetriat. Kristalliidi keskmise suuruse saab arvutada Scherrer'i valemist (9):

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (9)$$

kus L_a on kristalliidi keskmine suurus, β on difraktsioonipiigi laius poolkõrgusel ja λ on röntgenkiire lainepikkus [42 - 44].

2.7.2. Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on laialt levinud kiire ja mittedestruktiivne meetod süsinikmaterjalide identifitseerimiseks. Lähinfrapuna (700 - 2500 nm) ja nähtava valguse alas (390 - 750 nm) saadud Raman spektrites esinevad süsinikmaterjalidel tavaliselt 2 laia piiki: D-piik lainearvul $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ (nn. ebakorrapärasuse piik – *ingl. k. disorder peak*) ja G-piik lainearvul $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$ (nn. grafitiseerumist iseloomustav piik – *ingl. k. graphitic peak*). Samuti võib esineda 2D piik lainearvude 2400 – 3000 cm^{-1} vahemikus. G-piik tuleneb süsiniku aatomite sp^2 hübridisatsioonis olevate sidemete tasapinnalisest võnkumisest. G-piigi järgi saab analüüsida grafeeni lehtede kvaliteeti. D-piik on ideaalses grafiidis sümmeetria reeglga keelatud, seega esineb D-piik ebakorrapärase struktuuriga materjalides. Mida intensiivsem on D-piik, seda ebakorrapärasem on materjal. Kõrgorienteeritud pürolüütsel grafiidil esineb

Raman spektris ainult G-piik ning D-piiki ei esine, sest puudub ebakorrapära. Ebakorrapärastel süsinikel esineb nii G-piik, kui ka madalamatel lainearvudel D-piik. Kuigi süsinike spektritel on silmaga eristatavad G- ja D-piigid, siis reaalselt koosnevad nad mitmest väiksemast piigist, mille arvu ja füüsilise tagapõhja üle toimuvad tugevad vaidlused. 2D-piik esineb süsinikmaterjalidel, millel on madal korrastatuse aste. 2D-piigi olemasolu spektris seostatakse ka amorfse süsiniku osaga sp^2 hübridisatsioonis olevas süsinikus. Materjali struktuuri uurimiseks saab kasutada Raman spektris asuvate D- ja G-piigi asukohta, intensiivsuste suhet (I_D/I_G) ja laiust poolel kõrgusel (FWHM – *ingl. k. full width at half maximum*). D- ja G-piigi intensiivsuste suhe on proportsionaalne kristalliidi läbimõõduga. I_D/I_G suhte suurenemise puhul väheneb grafiitsuse aste [45 - 46].

2.7.3. Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia on analüüsimeetod, mis kasutab materjalide visualiseerimiseks fokuseeritud elektronkiirt. Erinevalt optilisest mikroskoopiast võimaldab fokuseeritud elektronkiire kasutamine saavutada paari nanomeetrist lahutusvõimet. Elektron on laetud osake ja saab materjaliga interakteeruda mitmel viisil, tekitades mitmesuguseid signaale, mida hinnates on võimalik saada erinevat informatsiooni uuritava materjali kohta [47].

2.8. Elektrokeemilised uurimismeetodid

2.8.1. Konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise meetod

Konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise meetodi (CC – *ingl. k. constant current charging and discharging*) korral rakendatakse uuritavale süsteemile konstantset voolu ja mõõdetakse potentsiaali muutumist ajas. CC andmetest saab infot uuritava süsteemi mahtuvuse, efektiivsuse, salvestatava ja kättesaadava energia, takistuse ning tsükleeritavuse kohta [3 - 5].

Ideaalselt mahtuvuslikult käituvate superkondensaatorite CC mõõtmiste graafikutel on potentsiaali sõltuvused ajast lineaarsed. Erinevusi lineaarsusest võivad põhjustada Faradi protsessid või mahtuvuse sõltuvus rakendatavast potentsiaalist. Täis- ja tühjakslaadimise tsükleid kasutatakse tavaliselt patareide ja superkondensaatorite mahtuvuse, salvestatud laengu ning stabiilsuse ja efektiivsuse iseloomustamiseks. Mõõteraku mahtuvus arvutatakse tühjakslaadimise kõverate tõusust [3 - 5]:

$$C = I \frac{dt}{d(\Delta E)}, \quad (10)$$

kus C on mahtuvus faradites, I on tühjakslaadimise voolutugevus amprites ja $dt/d(\Delta E)$ on sirge tõus. Võrrand (10) kehtib ainult ideaalselt mahtuvuslikult käituva süsteemi korral ehk siis kui täis- ja tühjakslaadimise kõverad on lineaarsed. Mittelinaarsete kõverate puhul arvutatakse keskmine integraalne mahtuvus järgneva võrrandi alusel:

$$C = \int_{\Delta E_2}^{\Delta E_1} I \frac{dt}{d(\Delta E)} \quad (11)$$

Ekvivalentne sisetakistus arvutatakse oomilisest potentsiaalilangusest (*ingl. k. IR-drop*), ehk potentsiaali langusest pärast voolu suuna muutumist ning ajavahemikul 10 ms pärast voolu laotuskiiruse muutumist vastavalt valemiga (12):

$$R_s = \frac{\Delta E}{\Delta I}, \quad (12)$$

kus R_s on sisetakistus, ΔE on potentsiaalilangus ja $\Delta I = |I_{\text{laadimine}}| - |I_{\text{tühjakslaadimine}}|$. Superkondensaatori energeetilise efektiivsuse (nn. RTE – *ingl. k. round trip efficiency*) kirjeldamiseks leitakse täis- ja tühjakslaadimisel saadud energiatega suhtest [48 - 50].

2.8.2. Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV – *ingl. k. cyclic voltammetry*) on üks levinumaid meetodeid saamaks infot elektrokeemiliste süsteemide elektriliste ja elektrokeemiliste omaduste kohta. CV korral muudetakse uuritava süsteemi potentsiaali kindlal laotuskiirusel ning mõõdetakse tekkivat voolu. CV puhul koosneb tsüklilise täis- ja tühjakslaadimise poolkõveratest ning saadavat graafikut nim. tsükliliseks voltamperogrammiks. Mõõdetud voolutihedust (fikseeritud potentsiaali laotuskiirusel) kasutatakse süsteemi mahtuvuse arvutamiseks vastavalt valemile (13):

$$C = jv^{-1}, \quad (13)$$

kus C on mahtuvus, j on voolutihedus ja v on laotuskiirus. Valemit kasutatakse, kui mahtuvus on konstantne üle kogu elektroodipinna ja süsteemi läbivad voolud on väikesed. Sümmeetrilises kaheelektroodses süsteemis arvutatakse erimahtuvus valemiga (14):

$$C_m = \frac{2C}{m}, \quad (14)$$

kus m on ühe elektroodi mass (g cm^{-2}), eeldades, et positiivne ja negatiivne elektrood omavad sama mahtuvust [3, 51].

2.8.3. Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS – ingl. *k. electrochemical impedance spectroscopy*) baseerub modulatsioonifunktsioonil ning rakendatav sinusoidaalne potentsiaal toimib kujul:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t), \quad (15)$$

kus $E(t)$ on rakendatav potentsiaal ajahetkel t , E_0 on potentsiaali amplituud, $\omega = 2\pi f$ on ringsagedus.

Takistuslikus süsteemis on registreeritav vool $I(t)$ amplituudiga I_0 :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t), \quad (16)$$

Puhtalt mahtuvuslikus süsteemis on registreeritav vool $I(t)$ avaldatav kujul:

$$I(t) = C \frac{dE(t)}{dt} = \omega C E_0 \cos(\omega t), \quad (17)$$

kus C on süsteemi mahtuvus. Ideaalselt mahtuvuslikult käituva süsteemi korral on faasinurk θ rakendatava pinge ja mõõdetava voolu vahel -90 kraadi.

Kasutades kompleksmuutujat, saab valemid (15) – (17) ümber kirjutada kujul:

$$I = I_0 e^{j\theta} e^{j\omega t} = I(j\omega) e^{j\omega t} \quad (18)$$

$$E = E_0 e^{j\theta} e^{j\omega t} = E(j\omega) e^{j\omega t} = RI(j\omega) e^{j\omega t} + \frac{I(j\omega) e^{j\omega t}}{j\omega C} \quad (19)$$

kus j on imaginaararv $j = \sqrt{-1}$, C on süsteemi kogumahtuvus, R on summaarne takistus, $E(j\omega)$ ja $I(j\omega)$ on potentsiaali ja voolu faasorid, mis tulevad faasinihkest.

Süsteemi impedantsi (kogutakistust) saab arvutada Ohm'i seadusest:

$$Z(\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} = R(\omega) + \frac{1}{j\omega C} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (20)$$

kus Z' on süsteemi impedantsi reaalosa ja Z'' imaginaarosa (mahtuvuslik osa).

Süsteemi järjestiktakistus arvutatakse valemi (21) järgi:

$$R_s = Z'(\omega) \quad (21)$$

süsteemi järjestikmahtuvus arvutatakse valemi (22) järgi:

$$C_s = \frac{1}{\omega Z''(\omega)} \quad (22)$$

Järjestikmahtuvuse saab avaldada ka kompleksmuutujate kujul valemi (23) järgi:

$$C_s = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad (23)$$

kus reaalosa on kujul:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad (24)$$

ja imaginaarosa kujul:

$$C''(\omega) = \frac{-Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}. \quad (25)$$

$C'(\omega)$ madalsageduslikku osa seostatakse elektrilise kaksikkihi täis- ja tühjakslaadimisega ning $C''(\omega)$ on seotud energia hajumisega, mis on seotud mittepöörduvate Faradi laenguülekande protsessidega [48 - 52].

Elektrilise kaksikkihi kondensaatorite paremaks iseloomustamiseks avaldatakse kompleksvõimsus kujul:

$$S(\omega) = P(\omega) + jQ(\omega), \quad (26)$$

kus kompleksvõimsuse reaalosa on avaldatav kujul:

$$P(\omega) = \omega C''(\omega) |\Delta E_{\text{rms}}|^2 \quad (27)$$

ja

$$Q(\omega) = -\omega C'(\omega) |\Delta E_{\text{rms}}|^2 \quad (28)$$

ning

$$|\Delta E_{\text{rms}}|^2 = \frac{\Delta E_{\text{max}}}{\sqrt{2}}, \quad (29)$$

kus ΔE_{max} on rakendatava potentsiaali maksimaalne amplituud [48 - 52].

Kujutades graafiliselt reaali- ja imaginaarosa sõltuvust vahelduvvoolu sagedusest, f_R , saab vastavalt reaali- ja imaginaarosa lõikumispunktist arvutada iseloomuliku ajakonstandi valemi (30) järgi:

$$\tau_R = \frac{1}{2\pi f_R}, \quad (30)$$

kus f_R on graafikul imaginaar- ja reaalsosa lõikumispunktile vastava vahelduvvoolu sageduse väärtus. Süsteemi ajakonstant näitab, kui kaua läheb aega, et saada superkondensaatorist kätte pool maksimaalsest salvestatud energiast [48 - 52].

2.8.4. Superkondensaatori energia-ja võimsustihedus

Superkondensaatori energia- ja võimsustiheduste leidmiseks kasutatakse konstantse võimsusega tühjaks laadimise meetodit. Mõõtes nii energia- kui võimsustihedused ja pannes need ühele graafikule saadakse nn. Ragone graafikud, millede alusel saab võrrelda erinevaid

energiasalvesteid. Ragone graafikutel on näha erinevate energiasalvestite optimaalsed tööpiirkonnad, kus on kõrge energiatihedus ja kõrge võimsustihedus. Ragone graafikutelt saab arvutada süsteemi täis- ja tühjakslaadimise aja valemi (31) järgi [3 – 5, 53]:

$$t = \frac{E_{\text{Rag}}}{P_{\text{Rag}}}, \quad (31)$$

kus E_{Rag} on energiatihedus (Wh kg^{-1}) ja P_{Rag} on võimsustihedus (kW kg^{-1}).

3. Eksperimentaalne osa

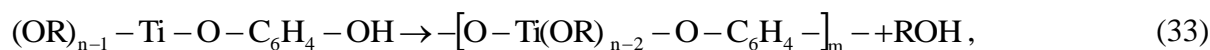
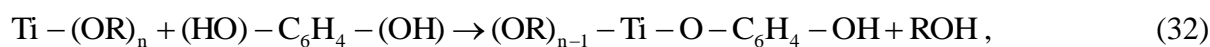
3.1. Lähtekarbiidi süntees sool-geel meetodil

Lähtekarbiidide sünteesimisel kasutati järgnevaid kemikaale:

- Mitmeseinalised süsiniknanotorud (Cheap Tubes Inc.)
- Polüvinüül-pürrolidoon ($(C_6H_9NO)_n$) (Sigma-Aldrich, $M=40\,000$ g/mol)
- 1-butanool $C_4H_{10}O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,7\%$)
- Titaan(IV)butoksiid $TiC_{16}H_{36}O_4$ (Alfa Aesar, $99+\%$)
- Benseen-1,4-diool $C_6H_6O_2$ (Sigma-Aldrich, ReagentPlus®, 99%)
- Argoon Ar (AGA gaas, 5,0)

Titaankarbiidi valmistamiseks kasutati lähteainena metallalkoksiidi (titaanbutoksiidi). TiC lähteaine sooli valmistamiseks segati magnetsegajal 100 ml ümarkolvis butanool ja titaanbutoksiid. Ühe mooli titaan(IV)butoksiidi kohta võeti (umbes) 2,7 mooli butanooli. Saadud lahust kuumutati argooni keskkonnas $80 - 100\text{ }^{\circ}C$ juures. Täiendava süsiniku allikana lisati kuumutatud lahusele benseen-1,4-diooli (ühe mooli titaan(IV)butoksiidi kohta lisati 0,55 mooli benseen-1,4-diooli) ja seejärel segati lahust 2,5 h argooni keskkonnas $120\text{ }^{\circ}C$ juures kuni ümberesterifitseerimise (*ingl. k. transesterification*) ning polükondensatsiooni reaktsioonide lõppemiseni. Seejärel eemaldati lahusest destilleerimisega butanool. Segu kuivatamise lõpptulemusena saadi kserogeel, mis oli amorfne ning poorse struktuuriga. Vastava sünteesi skeem on toodud lisas 5.

Ümberesterifitseerimise ja polükondensatsiooni reaktsioonid [54 - 56] käivad vastavalt lihtsustatult reaktsioonivõrrandite (32) ja (33) järgi:



kus $n=4$ ja $R=CH_2CH_2CH_2CH_3$. Titaanalkoksiidi diooliga transesterdamine oli vajalik selleks, et saavutada materjalis hilisemaks stõhhiomeetriliseks karbotermiliseks taandamiseks piisav süsiniku kogus.

Kõik kserogeelid pürolüüsiti argooni keskkonnas $800\text{ }^{\circ}C$ juures, et saada lähteainest TiO_2 ja vaba süsinik:



Karbotermiline taandamine viidi läbi vaakumis $1350\text{ }^{\circ}C$ juures ($7 - 8 \cdot 10^{-2}$ mbar) vastavalt reaktsioonivõrrandile:



Titaanoksiid läheb üle titaankarbiidiks järgmise võrrandi kohaselt: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Magneli faas} (\text{Ti}_4\text{O}_7) \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_x\text{C}_{1-x} \rightarrow \text{TiC}$. Karbotermilise taandamise käigus oksüdeerub pürolüüsi käigus tekkinud vaba süsinik CO_x -ks, mis omakorda redutseerib metallioksiidi metallkarbiidiks [56 - 58].

Lisaks eelnevale valmistati kolm erineva CNT massiprotsendiga TiC-CNT lähteainete segu. Nende segude valmistamiseks lisati titaan(IV)butoksiidi – butanooli lahusele pärast benseen-1,4-diooli lisamist ka eelnevalt valmistatud süsiniknanotorude dispersioon. Süsiniknanotorude dispersiooni valmistamiseks kasutati pindaktiivse aina polüvinüülpürrolidooni. Süsiniknanotorud ja polüvinüülpürrolidoon viidi 50 ml klaasanumasse, lisati ca 30 ml butanooli ning segati saadud dispersiooni ultrahelivannis 3h tundi (amplituud 50 %, tsükkel 0,5). Niimoodi valmistati kolme erineva massiprotsendiga CNT-de dispersiooni segud, vastavalt 0,5 %, 1 % ja 2 %.

Seega kokku valmistati neli erinevat proovi süsinikmaterjalide sünteesiks: puhas TiC, TiC/0,5% CNT, TiC/1% CNT ja TiC/2% CNT.

3.2. Süsinikmaterjalide süntees

Süsinikmaterjalide sünteesimisel kasutati järgnevaid kemikaale:

- Kloor Cl_2 (AGA gaas, 5,0)
- Argoon Ar (AGA gaas, 5,0)
- Vesinik H_2 (Elektrolüüser, 99,9999 %)

Eelnevalt sünteesitud karbiidid kloreeriti 950°C juures. Lähtekarbiid asetati kvartslaevukesse, mis omakorda asetati toruahju. Kõigepealt voolutati süsteemi ühe tunni jooksul argooniga (300 ml min^{-1}) ning seejärel kuumutati 950°C kraadini. Kui toruahi oli saavutanud reaktsioonitemperatuuri (950°C) voolutati süsteemi gaasilise Cl_2 -ga (50 ml min^{-1}) kuni kogu karbiid oli ära reageerinud ning järele oli jäänud ainult süsinik. Reaktsiooniaste arvutati valemist (36):

$$w = \frac{m_{\text{MC}} - m}{m_{\text{MC}} - m_{\text{C}}}, \quad (36)$$

kus m_{MC} on lähtekarbiidi mass, m on saadud süsinikmaterjali mass ning m_{C} teoreetiline saadav süsiniku mass.

Süntees kulges lihtsustatult reaktsioonivõrrandi (37) järgi:



Tekkinud titaantetrakloriid juhtiti neutralisaatorisse, mis oli täidetud KOH lahusega. Sünteesitud süsinikku järeltöödeldi vesinikuga ühe tunni jooksul 900 °C juures, et eemaldada produktist titaankloriidi ja adsorbeerunud kloori jäägid ning redutseerida hapniku sisaldavad pindühendid.

Süsinikmaterjalide sünteesiks kasutatud reaktori skeem on toodud lisas 6.

4. Materjalide karakteriseerimine ja tulemuste analüüs

4.1. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktsiooni mõõtmised teostati Bruker D8 Advance difraktomeetriga toatemperatuuril (20 °C), kasutades CuK α kiirgust.

Sünteesitud lähtekarbiidide difraktogrammide lisades 7 ja 8. Lisa 7 difraktogrammilt võib järeldada, et lähtekarbiidide karbotermiline taandamine ei ole olnud täielik ning tegemist on osaliselt titaanoksükarbiidiga (TiO_xC_{1-x}), sest sünteesitud karbiidi piigid asuvad TiC ja TiO piikide vahelisel alal. Seega ei ole astmeliselt TiO₂ üleminek TiC-iks täielikult toimunud. Siiski on tegemist suures osas karbiidiga, sest lähtekarbiidide difraktogrammil esineb väikese intensiivsusega 002 piik, mis viitab grafeeni kihtide olemasolule materjalis. Lisas 8 toodud lähtekarbiidide difraktogrammidele on näha, et kõik sünteesitud karbiidide piikide asukohad langevad kokku. Sellest võib järeldada, et kõik lähtekarbiidid on sama struktuuriga.

Süsinikmaterjalide difraktogrammide lisas 9. Süsinikmaterjalide difraktogrammil esinevad väikesed lamedad piigid 002 ja 100/101 vastavalt $2\theta \sim 26^\circ$ ja $\sim 43^\circ$ juures. Proovide puhul on tegemist peamiselt amorfse süsinikuga, sest puuduvad kitsad intensiivsed 002 ja 100/101 piigid, mis vastavad grafeeni kihtidele ja korrapärale. Kuigi lähtekarbiidide korral polnud tegemist täiesti puhta titaankarbiidiga, vaid osaliselt oksükarbiidiga, on pärast kloorimist siiski alles jäänud ainult süsinik. Kristalliitide suurused on arvutatud valemi (9) järgi ning toodud tabelis 1 lisas 10. Arvutatud kristalliitide suurused jäävad vahemikku 4,7 - 6,2 nm ja kasvavad koos süsiniknanotorude massiprotsendi kasvamisega süsinikmaterjalides. Kõige väiksem kristalliidi suurus on puhtal TiC-CDC (4,7 nm).

4.2. Raman spektroskoopia analüüs

Raman spektroskoopia mõõtmiste jaoks kasutati Renishaw inVia micro-Raman spektromeetrit Ar laseriga lainepikkusel $\lambda = 514$ nm.

Süsinikmaterjalide Raman spektrid on toodud lisas 11. Leiti, et süsinikmaterjalide Raman spektris esinevad kolm intensiivset maksimumi: D- ja G-piigid vastavalt ~ 1350 cm⁻¹ ja ~ 1580 cm⁻¹ juures ning 2D-piik ~ 2700 cm⁻¹ juures. Lisas 12 toodud tabelis 2 on arvutatud süsinikmaterjalide D- ja G-piigi intensiivsuste suhted, millest on näha, et intensiivsuste suhted suurenevad koos suurema massiprotsendiga CNT lisandiga. Antud töös ei ole Raman

spektroskoopia andemetest arvatud kristalliitide suurus, sest puudub üldtunnustatud kokkulepe, milline on kõige parem meetod nende arvutamiseks.

4.3. Sorptsioonanalüüs

Lämmastiku ja CO₂ sorptsioonanalüüsi jaoks kasutati 3FLEX (Micromeritics) ja ASAP 2020 (Micromeritics) süsteeme.

Sorptsioonanalüüsi tulemusel saadud karbiidide isothermid on toodud lisa 13. SAIEUS programmiga NLDFT mudeli järgi arvatud karbiidide poorijaotused on toodud lisa 14. Soolgeel meetodil sünteesitud lähtekarbiidide (lisa 13) isothermid kuju järgi võib järeldada, et IUPAC klassifikatsiooni järgi on tegemist IV tüüpi isothermidega, mis kirjeldavad mesopoorseid materjale. Seda kinnitavad ka arvatud poorijaotuste graafikud, millel (lisa 14) esinevad kõikidel sünteesitud karbiididel piigid nii poorilaiusel alla 1 nm kui ka laiem piik 2 - 50 nanomeetri alas. Kõikidel lähtekarbiididel esineb H₂ tüüpi hüstereesisilmus, mida seostatakse lämmastiku kapillaarse kondensatsiooniga mesopoorides. Lähtekarbiidide eripinnad on toodud tabelis 3 lisa 15. Tabeli 3 andmete põhjal saab järeldada, et lähtekarbiidid on poorsed, mis on kooskõlas sorptsiooniisothermid kuju ja poorijaotustega. Sünteesitud karbiidide eripinnad jäävad vahemikku 50 - 324 m² g⁻¹.

Sorptsioonanalüüsi tulemusel saadud süsinikmaterjalide isothermid on toodud lisa 16. SAIEUS programmiga NLDFT järgi arvatud süsinike poorijaotused on toodud lisa 17. Sünteesitud süsinikmaterjalide korral on tegemist neljandat tüüpi isothermidega (lisa 16), mis on iseloomulik mesopoorsele materjalile. Sorptsiooniisothermidel esineb H₄ tüüpi hüstereesisilmus, mis iseloomustab kitsaid pilukujulisi poore ning samuti esinevad mikropoorid. Meso- ja mikropooride olemasolu on kooskõlas lisa 17 toodud poorijaotusega. Süsinikmaterjalide poorijaotuse graafikult on näha, et pärast kloreerimist on poorijaotus jäänud samaks ja esinevad nii mikropoorid kui ka mesopoorid, kuid suurenenud on pooride ruumala. Sorptsioonitulemustest saadud süsinike eripinnad on toodud tabelis 4 lisa 18. Kõikide süsinikmaterjalide eripinnad jäävad vahemiku 1800 - 2100 m² g⁻¹. Süsinikmaterjalide eripind väheneb koos süsiniknanotorude massiprotsendi suurenemisega süsinikmaterjalis. Kõige suurem eripind mõõdeti TiC-CDC materjalile (2148 m² g⁻¹) ja kõige väiksem eripind TiC/2%CNT-CDC materjalile (1789 m² g⁻¹). Klassikalise TiC-CDC eripind on enamasti ~1500 m² g⁻¹ ning süsinikus esinevad tavaliselt vaid mikropoorid [59 - 60]. Magistritöö raames sünteesitud süsinikmaterjalidel esinevad lisaks ka mesopoorid, mille hulk materjalides

varieerub vastavalt kasutatud lähtekarbiididele. Lähtematerjalid sisaldasid süsiniknanotorusid ning sellepärast oli juba algselt tegu mesopoorsete materjalidega.

4.4. Skaneeriva elektronmikroskoopia analüüs

Lisas 19 ja 20 on toodud kahe lähtekarbiidide (TiC ja TiC/1%CNT) SEM-i kujutised. Lähtekarbiidi TiC SEM-i kujutiselt (lisa 19) on näha nii suuremaid siledamaid osakesi kui ka väiksemaid materjali osakesi. Lähtekarbiidi TiC/1%CNT SEM-i kujutisel (lisa 20) on näha süsiniknanotorud algkarbiidides. Lähtekarbiidide osakesed on väga erineva suurusega, varieerudes hinnanguliselt paarisajast nanomeetrist kuni paari mikromeetrini.

Lisas 21- 22 on ära toodud TiC-CDC ja TiC/1%CNT-CDC süsinikmaterjali SEM-i kujutised. Hinnanguliselt on osakeste suurus süsinikmaterjalidel pärast lähtekarbiidide kloorimist jäänud suurusjärku paarsada nanomeetrit kuni paar mikromeetrit.

5. Elektrokeemilised mõõtmised ja tulemuste analüüs

Elektrokeemiliste mõõtmiste teostamiseks kasutati kaheelektroodset mõõtesüsteemi, mille Al katserakk (HS Test Cell, Hohen Corporation, Jaapan) on toodud lisas 23.

Esmalt elektroodid rullpressiti, kasutades sideainena 6 massiprotsenti polütetrafluoroetüleen (Teflon). Süsinikelektroodide paksus jäi vahemikku $150 \pm 5 \mu\text{m}$. Mõõtesüsteem pandi kokku hermeetilises kuivkapis (*ingl. k. glove box*, Labmaster sp, Mbraun; O_2 ja H_2O kontsentratsioon alla 0,1 ppm), separaatoriks kasutati $25 \mu\text{m}$ tselluloosist membraani (TF4425, Nippon Kodoshi). Elektrokeemilised mõõtmised teostati toatemperatuuril (20°C) ning elektrolüüdina kasutati 1 M TEMABF₄ + AN lahust. Elektrokeemilised mõõtmised teostati vahelduvoolu sageduse analüsaatori Solartron 1252A ning potentsiostaadi SI1287-ga, kasutades tsüklilise voltamperomeetria, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise ning impedantsspektroskoopia meetodeid. Energia- ja võimsustiheduste mõõtmised teostati BT2000 katsesüsteemiga Arbin Instruments.

5.1. Tsüklilise voltamperomeetria tulemuste analüüs

Sünteesitud süsinikmaterjalidest valmistatud elektroodidest koostatud sümmeetriliste superkondensaatorite (nn. süsteemide) tsüklilised voltamperogrammid on arvutatud mahtuvuse potentsiaalst sõltuvuse skaalas. Joonisel 24 - 30 on toodud mahtuvuse potentsiaali sõltuvused ($C_{m;CV}$, ΔE) erinevatel potentsiaali laotuskiirustel ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$) ja erinevatel katseraku potentsiaalidel. Kõikide superkondensaatorite CV-d on erinevatel potentsiaali laotuskiirustel (lisad 24 - 26) sümmeetrilised nullvoolu joone suhtes. Tsüklilistel voltamperogrammidel ei esine märgatavaid piike, mis tähendab, et kõik süsteemid käituvad ideaalilähedaselt mahtuvuslikult. Kõikide süsteemide puhul säilib ideaalilähedane mahtuvuslik käitumine ka suurematel potentsiaali laotuskiirustel. Ligilähedaselt ideaalset mahtuvuslikku käitumist on näha TiC-CDC (lisa 27) ja TiC/1%CNT-CDC (lisa 28) tsüklilistelt voltameprogrammidelt, kus CV hakkab kergelt moonduma alles potentsiaali laotuskiirusel üle $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$. Lisades 29 ja 30 toodud erimahtuvuse potentsiaalst sõltuvustelt ($C_{m;CV}$, ΔE) järeldub, et ideaalselt mahtuvuslik käitumine TiC-CDC ja TiC/1%CNT-CDC-de korral säilib kuni katseraku töopotentsiaalini $\Delta E = 3,2 \text{ V}$, mis näitab katsesüsteemi (elektroodimaterjali ja elektrolüüdi) puhtust.

Tsüklilistel voltamperogrammidel erimahtuvuse potentsiaalst sõltuvustest arvutatud keskmised integreeritud mahtuvused on toodud tabelis 5 lisas 31, millest järeldub, et keskmine integreeritud mahtuvuse väärtus kahaneb koos süsiniknanotorude massiprotsendi kasvuga

uuritavas materjalis. Kõige suurem erimahtuvus arvutati TiC-CDC elektroodimaterjalile (106 F g^{-1}) ja kõige väiksem TiC/2%CNT-CDC elektroodimaterjalile (89 F g^{-1}). Erimahtuvust võib vähendada süsiniknanotorude ebapiisav dispersioon süsinikmaatriksis, mille tõttu on süsiniknanotorud puntras ning blokeerivad laengu jõudmist pooridesse. Kokkuvõtteks leiti, et kõiki süsinikmaterjale võib pidada headeks superkondensaatori elektroodimaterjalideks, sest suurendades potentsiaali laotuskiirust $10 - 500 \text{ mV s}^{-1}$, väheneb erimahtuvus ainult 4 - 8%.

5.2. Konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise meetodi tulemuste analüüs

Lisas 32 on toodud konstantse voolu meetodil saadud täis- ja tühjakslaadimise kõverad voolutiheduse $j = 1 \text{ A g}^{-1}$ juures. Saadud erimahtuvused on arvutatud kolmanda tsükli tühjakslaadimise kõvera tõusust. Erimahtuvused on heas korrelatsioonis tsüklilise voltamperomeetria andmetest saadud tulemustega, sest tabelist 5 (lisa 31) on näha, et nii tsüklilise voltamperomeetria andmed kui ka konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise meetodil mõõdetud andmed on heas korrelatsioonis. Suurim mahtuvus saadi puhtast titaankarbiidist kloreeritud süsinikmaterjalil, milleks on 111 F g^{-1} (tabel 5, lisa 31). Täis- ja tühjakslaadimise kõverad on küllaltki lineaarse kujuga, mis näitab superkondensaatorite ideaalilähedast mahtuvuslikku käitumist, süsteemi head elektrokeemilist pöördumist ja efektiivust. Graafikult (lisa 32) on näha, et sisetakistus on kõigil materjalidel väike, sest praktiliselt puudub oomiline potentsiaalilangus. Tsükliline energeetiline efektiivsus (RTE) on arvutatud täis- ja tühjakslaadimisel saadud energiate suhtest 1 A g^{-1} laadimiskiiruse korral. Arvutatud RTE väärtused jäävad kõigil süsinikmaterjalidel vahemikku 93 - 97%.

5.3. Impedantsspektroskoopia tulemuste analüüs

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia mõõtmistest saadud Nyquisti graafikud on toodud lisades 33 - 35. Mõõtmised on teostatud potentsiaali vahemikus 0 V kuni 3,2 V. Rakendatud vahelduvpinge amplituud oli 5 mV. Lisas 33 toodud süsinikmaterjalide Nyquisti graafikult on näha, et kõik sünteesitud süsinikud käituvad elektroodimaterjalina peaaegu ideaalselt mahtuvuslikult. Lisades 34 ja 35 toodud Nyquisti graafikutelt järeldub, et nii TiC-CDC kui TiC/1%CNT-CDC puhul ei sõltu katseraku mahtuvuslik käitumine märkimisväärselt potentsiaalst (kui $\Delta E \leq 3,2 \text{ V}$). Nyquisti graafikud koosnevad kahest alast:

1) „poorne“ lineaarne ala tõusuga -45° sagedusel $f < 1,89 \text{ Hz}$ ($0,25 - 0,7 \Omega \text{ cm}^2$), mis on iseloomulik elektrolüüdi ionide massiülekanedega limiteeritud protsessile mikro/mesopoorsetes elektroodis.

2) madalsageduslik ala $f < 1,89 \text{ Hz}$ ($\sim 0,7 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$), kus materjalide Nyquisti graafikul esineb vertikaalne lineaarne ala, mis on iseloomulik ideaalselt mahtuvuslikule süsteemile (mida näitab lineaarne ala ligilähedase -90° tõusuga).

Erinevalt tavalistest karbiididest sünteesitud süsinikmaterjalidest, puudub sünteesitud materjalidel Nyquisti graafikutel kolmas poolkaarekujuline ala kõrgetel sagedustel ($f > 300 \text{ Hz}$), millest järeldub, et süsinikmaterjali järjestiktakistus, laengu ülekanne makro- ja mesopoorse süsinikmaterjalis ning massi ülekande takistus on väga väikesed ning ei sõltu märkimisväärselt süsteemile rakendatavast potentsiaalist.

Lisades 36 - 38 on toodud faasinurga sagedusest sõltuvuse (θ , ΔE) graafikud, mis kinnitavad, et süsteemid saavutavad ideaalilähedase mahtuvusliku käitumise (faasinurk läheneb -90° juba $< 0,1 \text{ Hz}$). Lisades 37 ja 38 toodud TiC-CDC ja TiC/1%CNT-CDC graafikutelt on näha, et faasinurk läheneb -90° (-88° kuni -89°) üsna kõrgetel potentsiaalidel ning süsteem saavutab ideaalselt mahtuvusliku käitumise vahelduvvoolu sagedustel $f < 0,1 \text{ Hz}$. Alates potentsiaalist $\Delta E > 3,0 \text{ V}$ on näha esimesi väikeseid kõrvalekaldeid ideaalsest mahtuvuslikust käitumisest (faasinurk langeb alla 90 kraadi), mis on tõenäoliselt seotud elektrolüüdi osalise lagunemisega.

Järjestikmahtuvuse C_s sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest (C_s , t) on toodud lisades 39 - 41. Lisas 39 toodud graafik näitab, et järjestikmahtuvus sõltub elektroodi materjalist. Kõige parem järjestikmahtuvus on leitud puhtast, ilma lisanditeta TiC-st kloreeritud süsinikmaterjalile, milleks on $\sim 139 \text{ F g}^{-1}$ (tabel 5, lisa 31). CNT-de lisamisega järjestikmahtuvus mõnevõrra kahaneb, mis on kooskõlas nii konstantse vooluga täis- ja tühjaks laadimise kui ka tsüklilise voltamperomeetria andmetega, mida on näha lisas 31 toodud tabelis 5. Lisas 40 ja 41 toodud TiC-CDC ja TiC/1%CNT-CDC järjestikmahtuvuse sagedusest sõltuvuse (C_s , t) graafikutelt on näha, et järjestikmahtuvuse väärtus sõltub katserakule rakendatavast potentsiaalist. Kõik materjalid saavutavad platoo ligikaudu vahelduvvoolu sageduse $0,5 \text{ Hz}$ korral.

Süsinikmaterjalidel põhinevate superkondensaatorite kompleksvõimsuse normaliseeritud reaalosa $|P|/|S|$ ja imaginaarosa $|Q|/|S|$ suhete sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest, f , on toodud lisas 42. Graafikul on märgitud vastavalt valemile (30) arvutatud karakterseid ajakonstandid, τ , mis sõltuvad kasutatavast elektroodi materjalist. Ajakonstandid jäävad vahemikku $0,12 - 0,15$ sekundit. Suhteliselt väikesed ajakonstandid näitavad, et sünteesitud süsinikmaterjalid sobivad hästi kasutamaks elektroodimaterjalina kõrgete võimsustihedustega superkondensaatorites.

5.4. Ragone graafikute analüüs

Ragone graafik (lisa 43) on saadud katseraku konstantsel võimsusel tühjakslaadimisel potentsiaalide vahemikus 3,0 V - 1,5 V. Süsteemi energia- ja võimsustihedused arvutatuna kahe elektroodi massi kohta sõltuvad CNT-de massiprotsendist süsinikmaterjalis. Kõige parem energia- ja võimsustihedus saadi TiC-CDC elektrodimaterjaliga, milleks oli 200 kW kg⁻¹ energiatihedusel 21 Wh kg⁻¹. Süsinikmaterjal TiC/1%CNT-CDC saavutas võimsustiheduse 200 kW kg⁻¹ energiatihedusel ~ 19 Wh kg⁻¹. Sünteesitud materjalid on võimsustiheduselt 6 - 7 korda paremad varem uuritud mikropoorsest klassikalisest titaankarbiidist sünteesitud süsinikust valmistatud superkondensaatorite võimsustihedusest [59].

6. Kokkuvõte

Magistritöö põhieesmärgiks oli uurida süsiniknanotorude mõju metallkarbiididest sünteesitud süsinikel põhinevate superkondensaatorite elektrokeemilistele karakteristikutele. Selleks teostati järgmised tegevused: 1) sünteesiti titaankarbiid (TiC) ja titaankarbiidi-süsiniknanotorude komposiidid (TiC-CNT) sool-geel meetodil; 2) titaankarbiid ja komposiidid kloreeriti süsinikuks; 3) uuriti saadud süsinikest valmistatud elektroodidel põhinevate superkondensaatorite elektrokeemilisi omadusi. Töö uudsus seisneb lähtekarbiidi sünteesimeetodis, milleks kasutati sool-geel meetodit, kus süsiniknanotorud lisati otse lähtekarbiidi segusse.

Lisaks seati eesmärgiks süsiniknanotorude lisamisega suurendada elektroodide juhtivust ning muuta nende poorsust. Selleks sünteesiti esmalt sool-geel meetodil titaankarbiidi lähteaine ning kolme erineva süsiniknanotorude massiprotsendiga (0,5 %, 1 % ja 2 %) titaankarbiidi ja süsiniknanotorude komposiitmaterjali lähteained. Järgnevalt taandati kõik proovid karbotermiliselt 1350 °C juures vaakumis ($7 - 8 \cdot 10^{-2}$ mbar). Lähtekarbiide uuriti röntgendifraktsiooni (XRD), madaltemperatuurse lämmastiksorptsiooni ja skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) meetoditega.

Pärast karbotermilist taandamist saadud karbiid ja karbiidide-süsiniknanotorude pulbrid kloreeriti (gaasilise klooriga) 950°C juures. Sünteesitud süsinikmaterjale uuriti röntgendifraktsioonspektroskoopia, Raman spektroskoopia, madaltemperatuurse N₂ ja CO₂ sorptsiooni ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetoditega. Lisaks teostati saadud süsinikmaterjalidele elektrokeemilised mõõtmised kasutades tsüklilise voltamperomeetria, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise, impedantsspektroskoopia ning konstantse võimsuse meetodeid.

Lähtekarbiidide analüüsimisel XRD meetodiga selgus, et sünteesitud karbiidide puhul ei olnud tegemist puhta karbiidiga vaid osaliselt oksükarbiidiga (TiO_xC_{1-x}), millest võib järeldada, et läbiviidud karbotermiline taandamine ei olnud täielik. Süsinikmaterjalide analüüsimisel selgus, et pärast kloreerimist sisaldasid uuritud materjalid siiski ainult süsinikku. Madaltemperatuurse lämmastiku ja CO₂ sorptsioonanalüüs näitas, et lähtekarbiid ja komposiitmaterjalid olid poorsed ja suhteliselt kõrge eripinnaga (50 - 320 m² g⁻¹), kuid pärast nende kloreerimist tõusis saadud süsinikmaterjalide eripind märgatavalt (1700 - 2150 m² g⁻¹). Lisaks näitasid lämmastiksorptsiooni ja CO₂ sorptsiooni analüüsist saadud poorijaotused, et titaankarbiidist sünteesitud süsinik ning titaankarbiidist ja süsiniknanotorude komposiitidest sünteesitud süsinikmaterjalid olid mikro- ja mesopoorsed.

Saadud süsinikmaterjalide elektrokeemiliste omaduste hindamiseks valmistati nendest materjalidest superkondensaatori elektroodid ning elektrolüüdiks kasutati 1M trietüülmetüülammoonium tetrafluoroboraadi lahust atsetonitriilis. Elektrokeemiliste mõõtmiste andmetest selgus, et sool-geel meetodil valmistatud lähtekarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalid koos süsiniknanotorudega sobivad superkondensaatorite elektroodide materjalideks, näidates väga häid omadusi suurtel täis- ja tühjakslaadimise võimsustel. Tsüklilise voltamperomeetria meetodi korral näitasid kõik uuritavad süsinikmaterjalid, et säilitavad sümmeetrilise mahtuvuse, rakupotentsiaali sõltuvuse kuju nullvoolu suhtes kuni potentsiaali laotuskiiruseni 500 mV s^{-1} ning potentsiaalini kuni 3,2 V. Suurim mahtuvuse väärtus tsüklilise voltamperomeetria andmetest saadi TiC-CDC materjalile, milleks oli 106 F g^{-1} . Konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise meetodi kasutamisel oli näha, et kõik materjalid säilitavad ligilähedase lineaarse kolmnurkse kuju, mis kajastab antud materjalide ideaalilähedast mahtuvuslikku käitumist. Täheldati, et tsüklilise voltamperomeetria, konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise ja impedantsspektroskoopia mõõtmiste andmed olid omavahel küllaltki heas kooskõlas. Mõnevõrra kõrgemad järjestikumahtuvuse väärtusi arvutati impedantsspektroskoopia andmetest.

Konstantse võimsuse meetodil mõõdetud Ragone graafikutelt ilmnes, et uuritavad süsinikmaterjalid omavad ülihead võimsustihedust ($P = 200 \text{ kW kg}^{-1}$ energiatiheduse $E = 21 \text{ Wh kg}^{-1}$ korral), mis võimaldab neid väga edukalt kasutada elektroodimaterjalidena kõrge võimsustihedusega superkondensaatorites.

Sünteesitud süsinikmaterjalid omasid superkondensaatorite seisukohalt paremaid ajakonstante (0,12 - 0,15 s) kui klassikalisest titaankarbiidist sünteesitud süsinikust valmistatud elektroodid.

Edaspidise töö käigus on kavas uurida erinevate lisandite mõju uuritavate karbiidset päritolu süsinikmaterjalide juhtivuslikele, mahtuvuslikele ja võimsuslikele karakteristikutele.

7. Influence of Carbon Nanotube Additives to Carbide - Derived Carbon Based Electrode Materials for Supercapacitors

The aim of this study was to investigate the influence of carbon nanotube additives on the carbide - derived carbon based electrode materials for supercapacitors. For that titaniumcarbide (TiC) and titaniumcarbide - carbon nanotubes composites (TiC – CNT) were synthesized using sol – gel method; secondly those carbides were converted (chlorinated) into carbide derived carbon and corresponding mixtures were characterized by electrochemical measurements for electrochemical properties of supercapacitors based TiC-CNT derived carbon electrodes.

The novelty of this work was using sol - gel chemistry for synthesizing primary carbide. In sol - gel method the carbon nanotubes were added directly into the carbide precursor mixture. By adding carbon nanotubes, the main aim was to increase the conductivity and porosity of the electrode material used in supercapacitors. For that TiC and three other TiC carbide precursors with different weight percentage of carbon nanotubes (0.5 %, 1 % ja 2 %) were synthesized. Carbide precursors were carbothermally reduced in vacuum ($1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $7 - 8 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$). Synthesized carbide materials were characterized by X-ray diffraction, low - temperature N_2 sorption, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy.

After carbothermal reduction the carbide powders were chlorinated into carbon powders ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$, gaseous chlorine). The obtained carbon materials were characterized by X-ray diffraction, low-temperature N_2 and CO_2 sorption, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and by different electrochemical measurements (cyclic voltammetry, constant current charging and discharging, impedance spectroscopy and constant power methods).

X-ray diffraction patterns showed that the carbothermal reduction was not completely finished and obtained titaniumcarbide was not stoichiometric but containing as well so called oxycarbide ($\text{TiO}_x\text{C}_{1-x}$). After the chlorination, the X-ray patterns showed that there was only carbon present in the powder samples. Low - temperature N_2 and CO_2 sorption measurement analysis showed that the precursor carbides and obtained carbide derived carbons were porous. Specific surface area values for precursor carbides varied from 50 to $320\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. For final carbon materials the specific surface area values increased up to $1700 - 2150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. The porosity measurements showed that the materials were micro- and mesoporous.

For electrochemical measurements two electrode symmetrical system and 1 M triethylmethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile ($\text{TEMABF}_4 + \text{AN}$) electrolyte was used. Electrochemical measurements showed that titaniumcarbide - derived carbon with carbon

nanotube additives, which precursor carbide was synthesized by sol – gel method, are very promising materials for high power density supercapacitors, because they show excellent characteristics in charging and discharging regimes at especially high power densities. Cyclic voltammetry measurements showed that all materials under examination keep nearly ideal capacitive behaviour up to potential scan rate 500 mV s^{-1} and within ΔE range from 0 to 3.2 V. The capacitance value calculated increased up to 106 F g^{-1} . Constant current charging and discharging measurement data demonstrated that all materials had almost nearly ideal capacitive behaviour.

Constant power measurements data showed that carbon materials under examination have very high power densities ($P = 200 \text{ kW kg}^{-1}$ at energy density $E = 21 \text{ Wh kg}^{-1}$), so they are ideal materials for high power density supercapacitors.

All synthesized carbon materials had better supercapacitor electrode characteristics compared with classical titanium carbide based systems.

8. Tänuavaldused

Autor soovib tänada juhendajaid Indrek Tallot ja Alar Jänest. Lisaks tänan Raman, XRD, SEM-i ning N₂ ja CO₂ sorptsiooni mõõtmiste teostamise eest ja kasulikke nõuannete eest järgmisi isikuid: Tavo Romann, Jaan Aruväli, Mihkel Vestli, Rando Saar, Heisi Kurig, Madis Paalo, Ester Tee. Samuti soovib töö autor tänada kõiki, kes on aidanud omapoolse panusega töö valmimisse.

Antud uurimustöö on rahastatud Eesti haridus- ja teadusministeeriumi projektist TLTKT14013I ja projektist PUT55.

9. Kasutatud kirjandus

- [1] Y. Gogotsi, *Nanomaterials Handbook*, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, 2009, p. 250–293.
- [2] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide - Derived Carbons - from Porous Networks to Nanotubes and Graphene, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 810–833.
- [3] E. Tee, I. Tallo, H. Kurig, T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Huge Enhancement of Energy Storage Capacity and Power Density of Supercapacitors Based on the Carbon Dioxide Activated Microporous SiC - CDC, *Electrochim. Acta* 161 (2015) 364–370.
- [4] T. Thomberg, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Mesoporous Carbide - Derived Carbons Prepared from Different Chromium Carbides, *Micropor. Mesopor. Mater.* 141 (2011) 88–93.
- [5] I. Tallo, T. Thomberg, K. Kontturi, A. Jänes, E. Lust, Nanostructured Carbide - Derived Carbon Synthesized by Chlorination of Tungsten Carbide, *Carbon* 49 (2011) 4427–4433.
- [6] H. Wang, Q. Gao, Synthesis, Characterization and Energy-Related Applications of Carbide - Derived Carbons Obtained by the Chlorination of Boron Carbide, *Carbon* 47 (2009) 820–828.
- [7] K. Vaarmets, J. Nerut, E. Härk, E. Lust, Electrochemical and Physical Characterisation of Pt-Nanocluster Activated Molybdenum Carbide Derived Carbon Electrodes, *Electrochim. Acta* 104 (2013) 216–227.
- [8] J. Eskusson A. Jänes, A. Kikas, L. Matisen, E. Lust, Physical and Electrochemical Characteristics of Supercapacitors Based on Carbide Derived Carbon Electrodes in Aqueous Electrolytes, *J. Power Sources* 196 (2011) 4109–4116.
- [9] A. Laheäär, A. Jänes, E. Lust, Electrochemical Properties of Carbide - Derived Carbon Electrodes in Non-Aqueous Electrolytes Based on Different Li-Salts, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9048–9055.
- [10] E. Härk, J. Nerut, K. Vaarmets, I. Tallo, H. Kurig, J. Eskusson, K. Kontturi, E. Lust, Electrochemical Impedance Characteristics and Electroreduction of Oxygen at Tungsten Carbide Derived Micromesoporous Carbon Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 176–184.
- [11] S. Welz, M. J. McNallan, Y. Gogotsi, Carbon Structures in Silicon Carbide Derived Carbon, *J. Mater. Process. Tech.* 179 (2006) 11–22.
- [12] R. K. Dash, G. Yushin, Y. Gogotsi, Synthesis, Structure and Porosity Analysis of Microporous and Mesoporous Carbon Derived from Zirconium Carbide, *Micropor. Mesopor. Mater.* 86 (2005) 50–57.

- [13] P. Yan, J. Xu, C. Wu, Y. Gu, X. Zhang, R. Zhang, Y. Song, High - Power Supercapacitors Based on Hierarchical Porous Nanometer-Sized Silicon Carbide-Derived Carbon, *Electrochim. Acta* 189 (2016) 16–21.
- [14] W. Y. Tsai, P. C. Gao, B. Daffos, P. L. Taberna, C. R. Perez, Y. Gogotsi, F. Favier, P. Simon, Ordered Mesoporous Silicon Carbide - Derived Carbon for High-Power Supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 109–112.
- [15] Y. Wei, Y. Tao, C. Zhang, J. Wang, W. Qiao, L. Ling, D. Long, Layered Carbide - Derived Carbon with Hierarchically Porous Structure for High Rate Lithium - Sulfur Batteries, *Electrochim. Acta* 188 (2016) 385–392.
- [16] V. Presser, J. McDonough, S. H. Yeon, Y. Gogotsi, Effect of Pore Size on Carbon Dioxide Sorption by Carbide Derived Carbon, *Energ. Environ. Sci.* 4 (2011) 3059–3066.
- [17] C. Vakifahmetoglu, V. Presser, S. H. Yeon, P. Colombo, Y. Gogotsi, Enhanced Hydrogen and Methane Gas Storage of Silicon Oxycarbide Derived Carbon, *Micropor. Mesopor. Mater.* 144 (2011) 105–112.
- [18] R. Palm, I. Tallo, T. Romann, H. Kurig, Methane Adsorption on Specially Designed TiC and Mo₂C Derived Carbons With Different Pore Size and Surface Morphology, *Micropor. Mesopor. Mater.* 218 (2015) 167–173.
- [19] D. A. Ersoy, M. J. McNallan, Y. Gogotsi, Platinum Reactions with Carbon Coatings Produced by High Temperature Chlorination of Silicon Carbide, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C774–C779.
- [20] J. J. Niu, V. Presser, C. Karwacki, Y. Gogotsi, Ultrasmall Gold Nanoparticles with the Size Controlled by the Pores of Carbide - Derived Carbon, *Mater. Express* 1 (2011) 259–266.
- [21] S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, E. Tee, H. Kurig, J. Aruväli, R. Kanarbik, E. Lust, Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Single Cells Prepared Using Hierarchical Microporous Mesoporous Carbon Supported Pt Nanoparticles Activated Catalysts, *Electrochim. Acta* 203 (2016) 221–229.
- [22] G. Yushin, E. N. Hoffman, M. W. Barsoum, Mesoporous Carbide - Derived Carbon with Porosity Tuned for Efficient Adsorption of Cytokines, *Biomaterials* 27 (2006) 5755–62.
- [23] S. Yachamaneni, G. Yushin, S. H. Yeon, Mesoporous Carbide - Derived Carbon for Cytokine Removal from Blood Plasma, *Biomaterials* 31 (2010) 4789–4794.

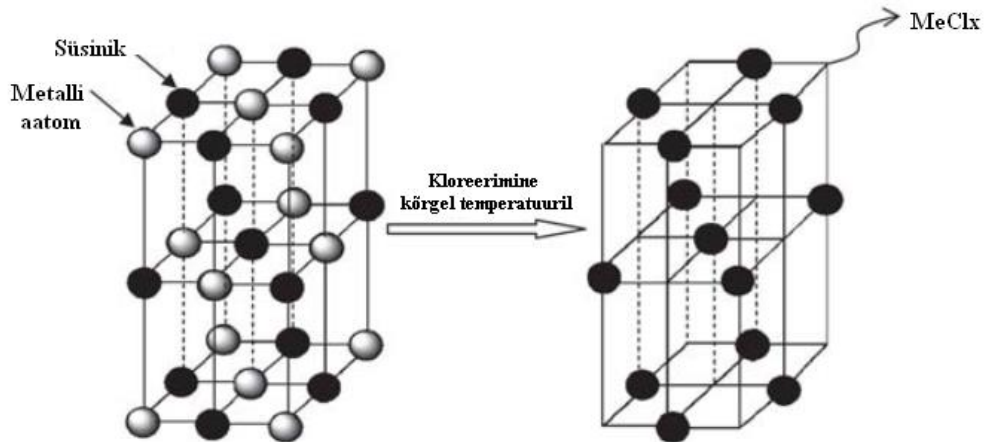
- [24] S. Porada, L. Weinstein, R. Dash, A. van der Wal, M. Bryjak, Y. Gogotsi, P. M. Biesheuvel, Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 1194–1199.
- [25] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, S. Fan, Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates, *Nano Lett.* 9 (2009) 3137–3141.
- [26] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie, Direct Mechanical Measurement of The Tensile Strength and Elastic Modulus of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A334* (2002) 173–178.
- [27] M. Pohl, Titaankarbiidi ja süsiniknanotorude komposiidi sünteesimeetodi väljatöötamine kasutades sool-geel tehnoloogiat, bakalaureusetöö, 2014.
- [28] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. De Heer, Carbon Nanotube Quantum Resistors, *Science* 280 (1998) 1744.
- [29] J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, CRC Press, 2001.
- [30] C. Giordano, M. Antonietti, Synthesis of Crystalline Metal Nitride and Metal Carbide Nanostructures by Sol - Gel Chemistry, *Nano Today* 6 (2011) 366–380.
- [31] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for Electrochemical Capacitors, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [32] L. L. Zhang, X. S. Zhao, Carbon - Based Materials as Supercapacitor Electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2520–2531.
- [33] F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2219–2251.
- [34] A. M. Namisnyk, A Survey of Electrochemical Supercapacitor Tehcnology, Faculty of Engineering, University of Technology, Sydney, 2003, p. 15–20.
- [35] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828.
- [36] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, 2006, p. 27-34.
- [37] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739–1758.
- [38] J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physiosorption: Measurements and Theory*, Elsevier, 2006.

- [39] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, On a Theory of The van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723–1732.
- [40] F. Stoeckli, T.A. Centeno, On the Determination of Surface Areas in Activated Carbons, *Carbon* 43 (2005) 1184–1190.
- [41] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, The Netherlands, 2006.
- [42] M. M. Woolfson, *An Introduction to X-Ray Crystallography*, 2nd edition, Cambridge University Press, 1997.
- [43] T. Thomberg, H. Kurig, A. Jänes, E. Lust, Mesoporous Carbide - Derived Carbons Prepared from Different Chromium Carbides, *Micropor. Mesopor. Materi.* 141 (2011) 88–93.
- [44] J. Biscoe, B.E. Warren, An X-Ray Study of Carbon Black, *J. Appl. Phys.* 13 (1942) 364–371.
- [45] S. Urbonaite, L. Hälldahl, G. Svensson, Raman Spectroscopy Studies of Carbide Derived Carbons, *Carbon* 46 (2008) 1942–1947.
- [46] M. Oschatz, P. Pré, S. Dörfler, W. Nickel, P. Beaunier, J. N. Rouzaud, C. Fischer, E. Brunner, S. Kaskel, Nanostructure Characterization of Carbide - Derived Carbons by Morphological Analysis of Transmission Electron Microscopy Images Combined with Physisorption and Raman Spectroscopy, *Carbon* 105 (2016) 314–322.
- [47] S. Urbonaite, *Synthesis and Characterisation of Carbide Derived Carbons*, Doctoral Thesis, 2008, Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry, Stockholm University.
- [48] P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon - Carbon Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292–A300.
- [49] F. Beguin (Eds.), E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, Wiley-VCH, Saksamaa, 2013.
- [50] T. Thomberg, A. Jänes, E. Lust, Energy and Power Performance of Vanadium Carbide Derived Carbon Electrode Materials for Supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 630 (2009) 55–62.
- [51] S. I. Pyun, H. C. Shin, J. W. Lee, J. Y. Go, *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*, Springer, 2012, p. 20–24.

- [52] E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp, Influence of Electrolyte Characteristics on the Electrochemical Parameters of Electrical Double Layer Capacitors, *J. Solid State Electr.* 8 (2004) 488–496.
- [53] T. Christen, M. W. Carlen, Theory of Ragone Plots, *J. Power Sources* 91 (2000) 210–216.
- [54] H. Preiss, E. Schierhorn, K. W. Brzezinka, Synthesis of polymeric titanium and zirconium precursors and preparation of carbide fibres and films, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4697 – 4706.
- [55] M. Dollé, D. Gosset, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Simeone, G. Baldinozzi, Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol–gel route, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2061–2067.
- [56] M. Umalas, Application of Sol - Gel Technology for Production of Ceramic Nanocomposites and Functional Coatings, Doctoral Thesis, 2015, Institute of Physics, Faculty of Science and Technology, University of Tartu.
- [57] H. Preiss, L. M. Berger, D. Schultze, Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel Precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 195–206.
- [58] R. Koc, Kinetics and Phase Evolution During Carbothermal Synthesis of Titanium Carbide From Ultrafine Titania/Carbon Mixture, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1049–1055.
- [59] I. Tallo, T. Thomberg, H. Kurig, A. Jänes, K. Kontturi, E. Lust, Supercapacitors Based on Carbide - Derived Carbons Synthesised Using HCl And Cl₂ as Reactants, *J. Solid State Electrochem.* (2013) 19–28.
- [60] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust, A. F. Burke, The advanced carbide - derived carbon based supercapacitor, *J. Power Sources* 162 (2006) 1460–1466.
- [61] M. Sevilla, R. Mokaya, Activation of Carbide - Derived Carbons: A Route to Materials with Enhanced Gas and Energy Storage Properties, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4727–4732.
- [62] Centexbel, the Belgian Textile Research Centre,
http://www.centexbel.be/files/test/solgel_gr.GIF viimati uuendatud 17.02.2016.
- [63] Wikimedia Commons,
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Supercapacitors_chart.svg viimati uuendatud 31.05.2016.
- [64] The International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com/> viimati uuendatud 20.05.2016.

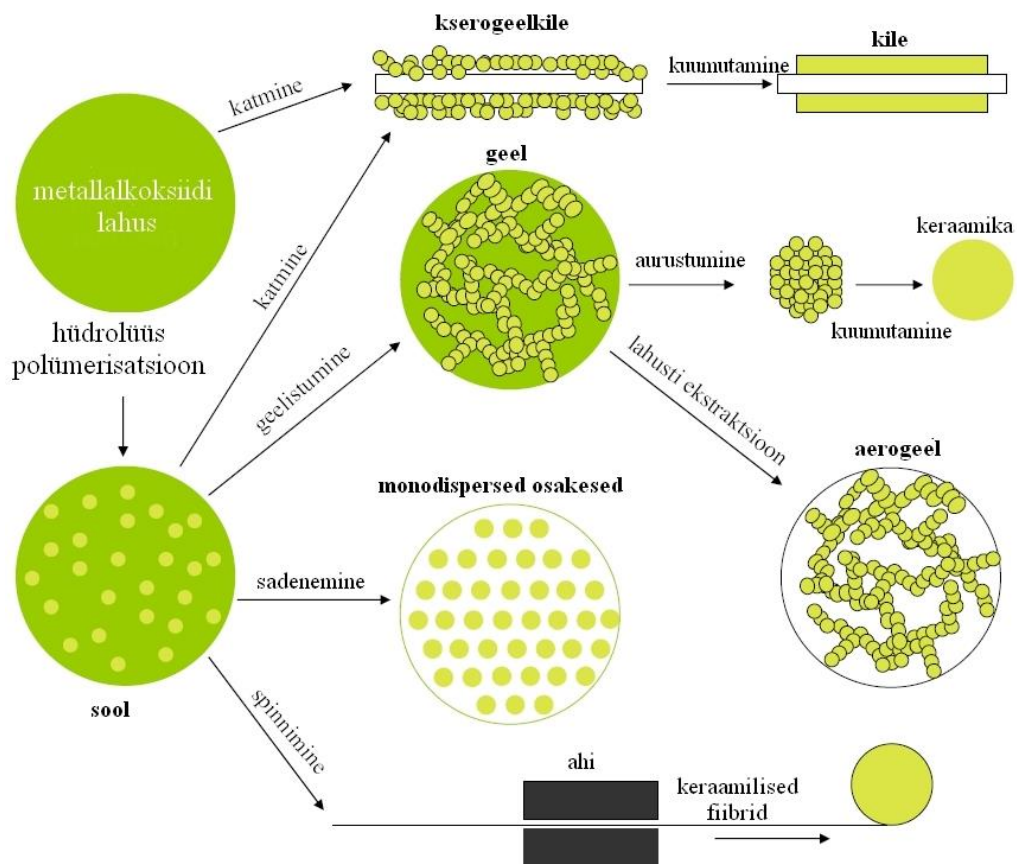
10.Lisad

Lisa 1.



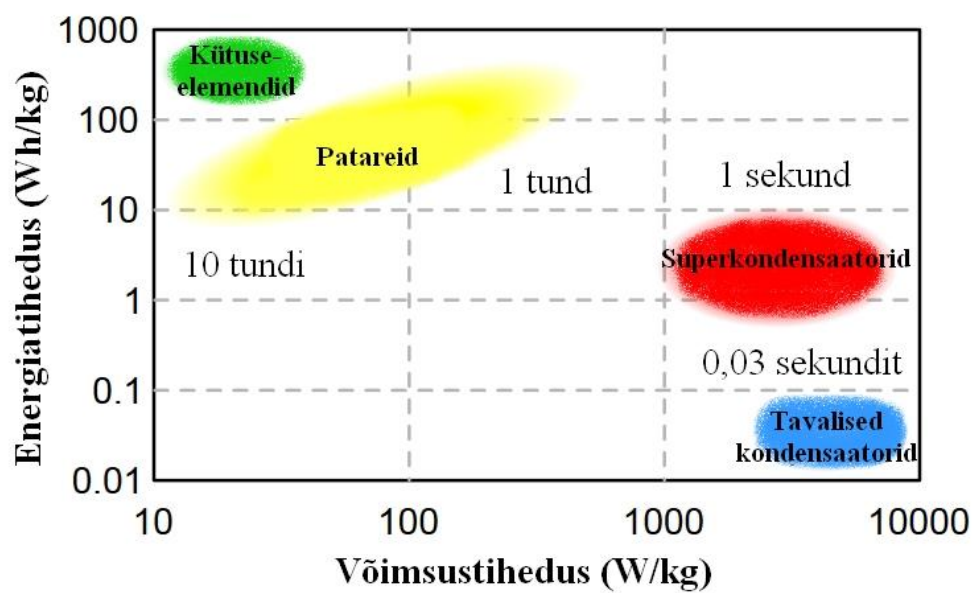
Metallkarbiidi struktuuri püsijäämine pärast kloreerimist [61].

Lisa 2.



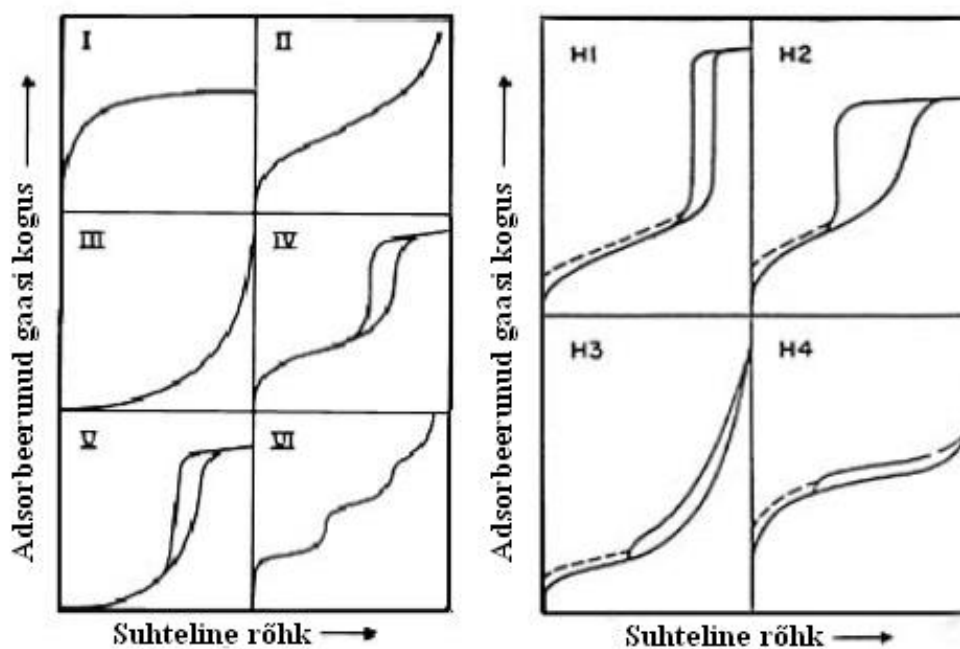
Sool-geel tehnoloogia ja produktid [62].

Lisa 3.



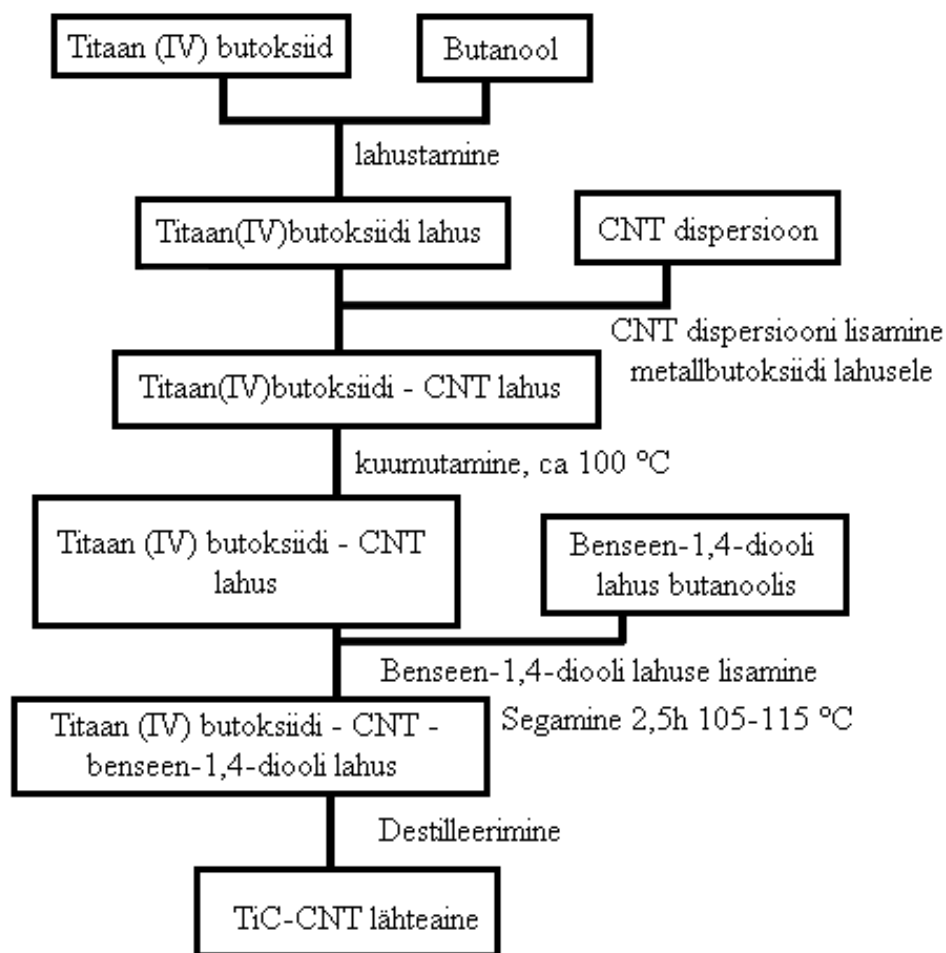
Tavaliste elektrolüüt-kondensaatorite, superkondensaatorite, patareide ja kütuseelementide võimsus- ja energiatiheduste võrdlus [63].

Lisa 4.



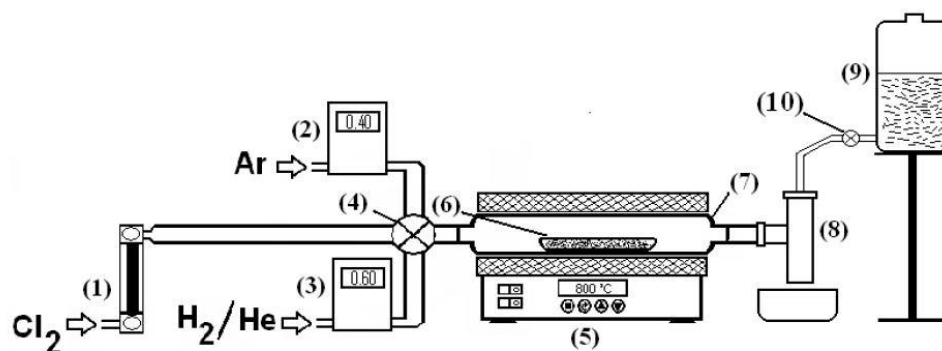
Sorptsiooniisotermid ja hüstereesisilmused IUPAC klassifikatsiooni järgi [47].

Lisa 5.



Magistritöös kasutatud lähtekarbiidide sünteesimise skeem.

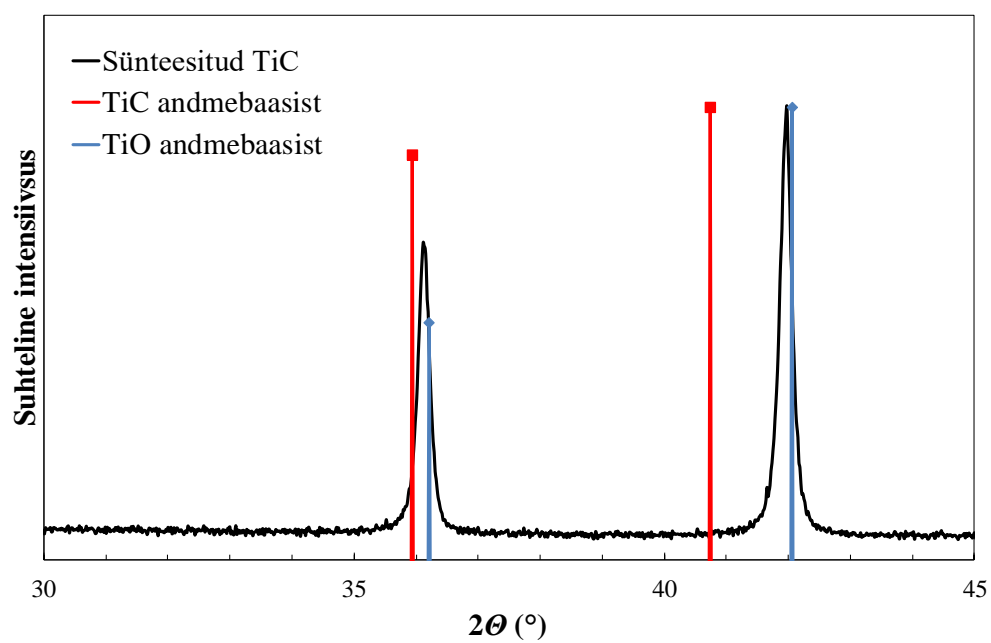
Lisa 6.



Karbiidide kloreerimisel kasutatud sünteesi reaktor:

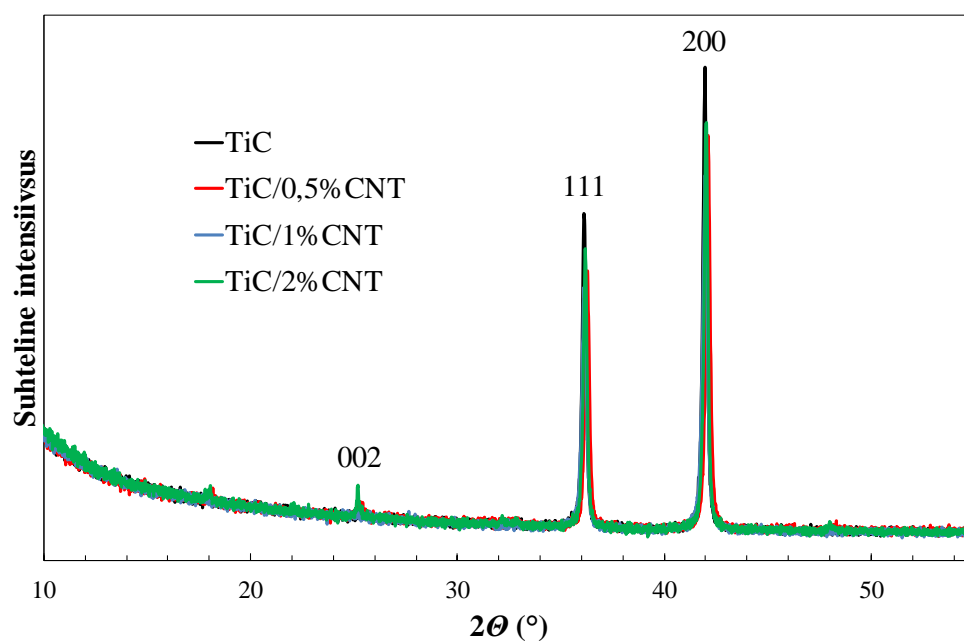
- 1) Kloori voolukiiruse mõõtja, 2) argooni voolukiiruse mõõtja, 3) vesiniku voolukiiruse mõõtja,
- 4) kraan, 5) toruahi, 6) kvartslaevuke koos prooviga, 7) kvartstoru, 8) neutraliseerimisnõu, 9) neutraliseerimislahuse anum, 10) neutraliseerimislahuse kraan.

Lisa 7.



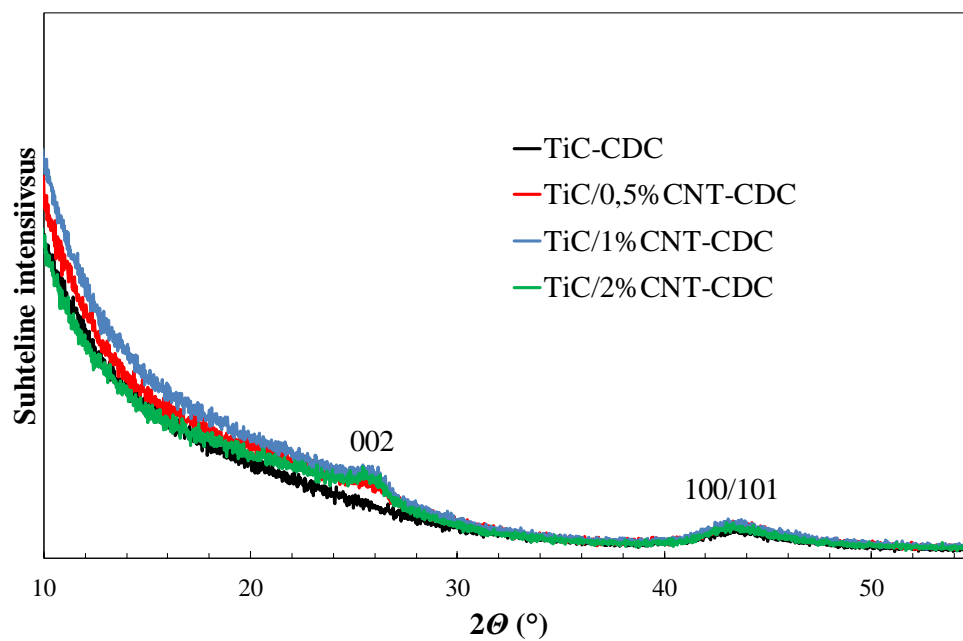
Andmebaasist saadud TiC, TiO [64] ja sünteesitud TiC röntgendifraktogrammid.

Lisa 8.



Lähtekarbiidide röntgendifraktogrammid.

Lisa 9.



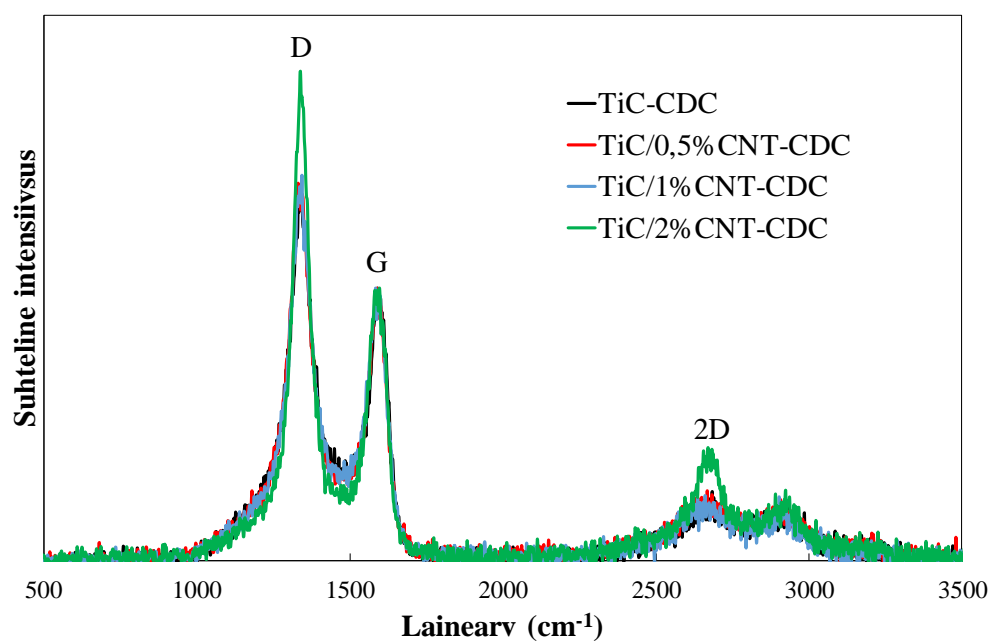
Süsinikmaterjalide röntgendifraktogrammid.

Lisa 10.

Tabel 1. XRD andmetest arvatud süsinikmaterjalide kristalliitide keskmised suurused.

Proov	L_a (nm)
TiC-CDC	4,7
TiC/0,5% CNT-CDC	5,4
TiC/1% CNT-CDC	5,8
TiC/2% CNT-CDC	6,2

Lisa 11.



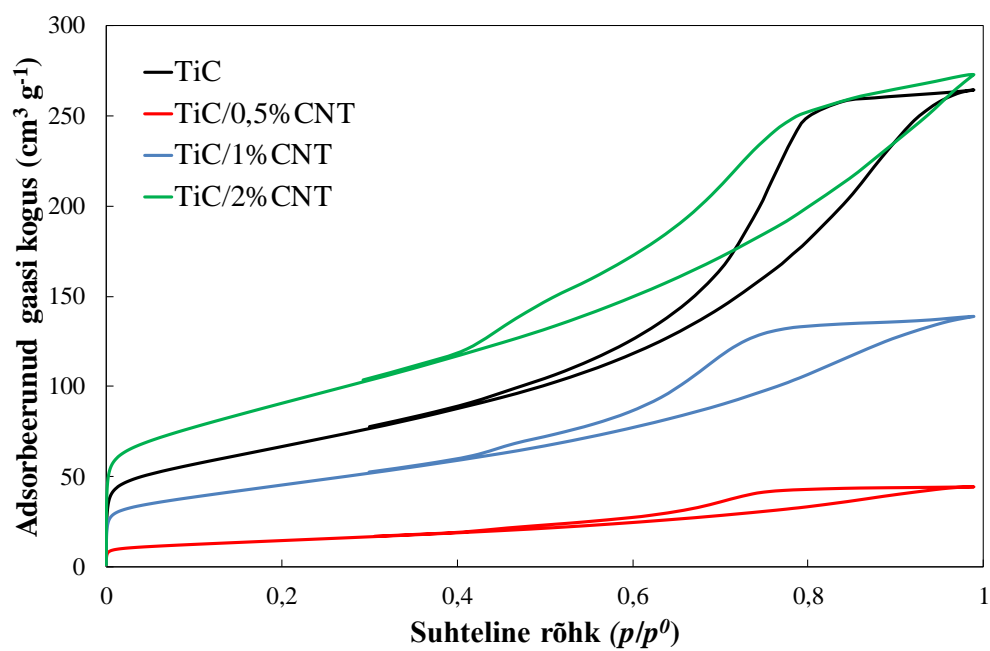
Süsinikmaterjalide Raman spektrid.

Lisa 12.

Tabel 2. Raman spektroskoopia tulemustest leitud süsinikmaterjalide intensiivsuste suhted.

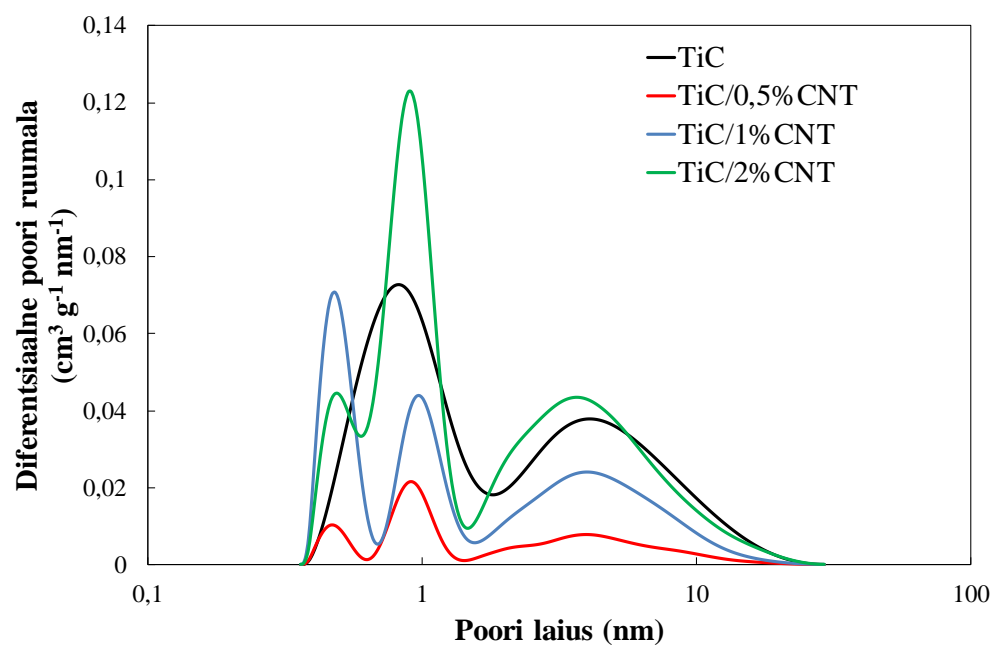
Proov	I_D/I_G
TiC-CDC	1,36
TiC/0,5% CNT-CDC	1,38
TiC/1% CNT-CDC	1,41
TiC/2% CNT-CDC	1,80

Lisa 13.



Lähtekarbiidide sorptsiooniisotermid.

Lisa 14.



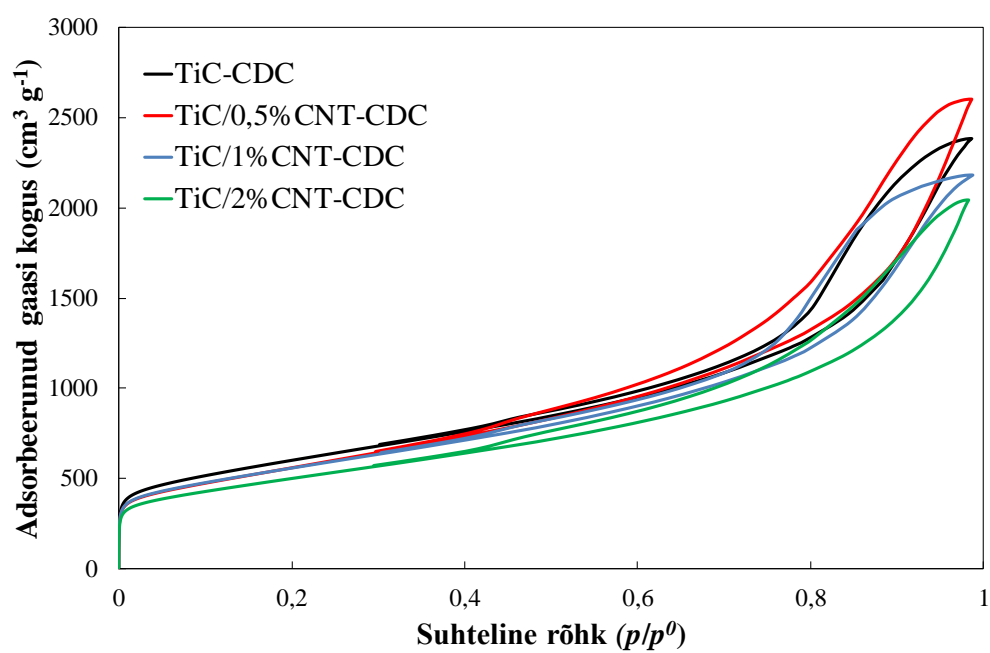
Lähtekarbiidide SAIEUS programmiga NLDFT mudeli järgi arvutatud poorijaotused.

Lisa 15.

Tabel 3. Lähtekarbiidide N₂ sorptsioonanalüüsi tulemustest arvatatud eripinnad.

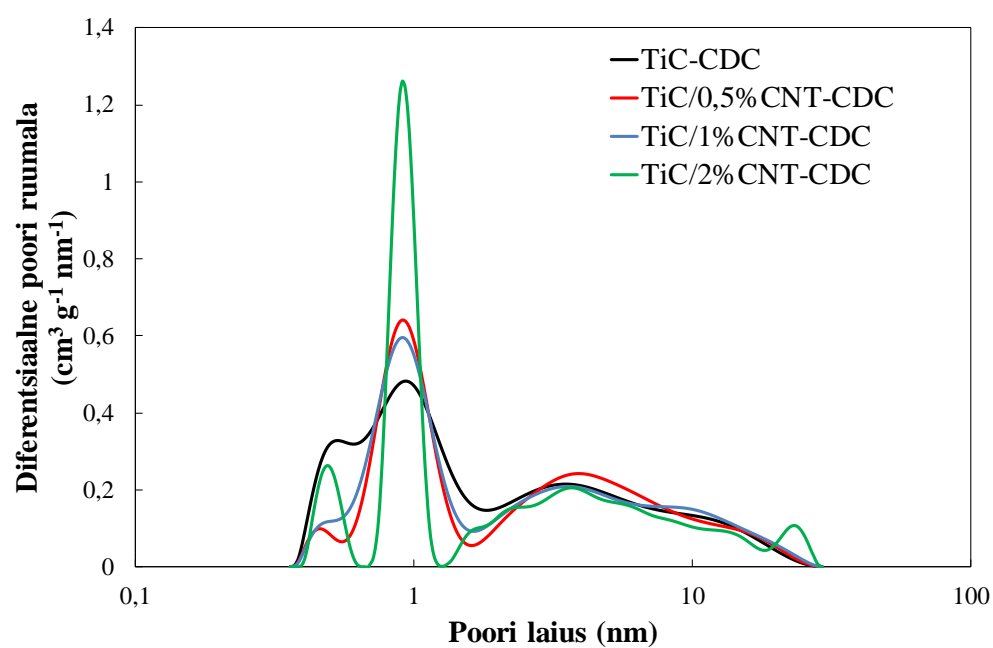
Proov	BET eripind (m ² g ⁻¹)
TiC	288
TiC/0,5% CNT	51
TiC/1% CNT	162
TiC/2% CNT	324

Lisa 16.



Süsinikmaterjalide sorptsiooniisotermid.

Lisa 17.



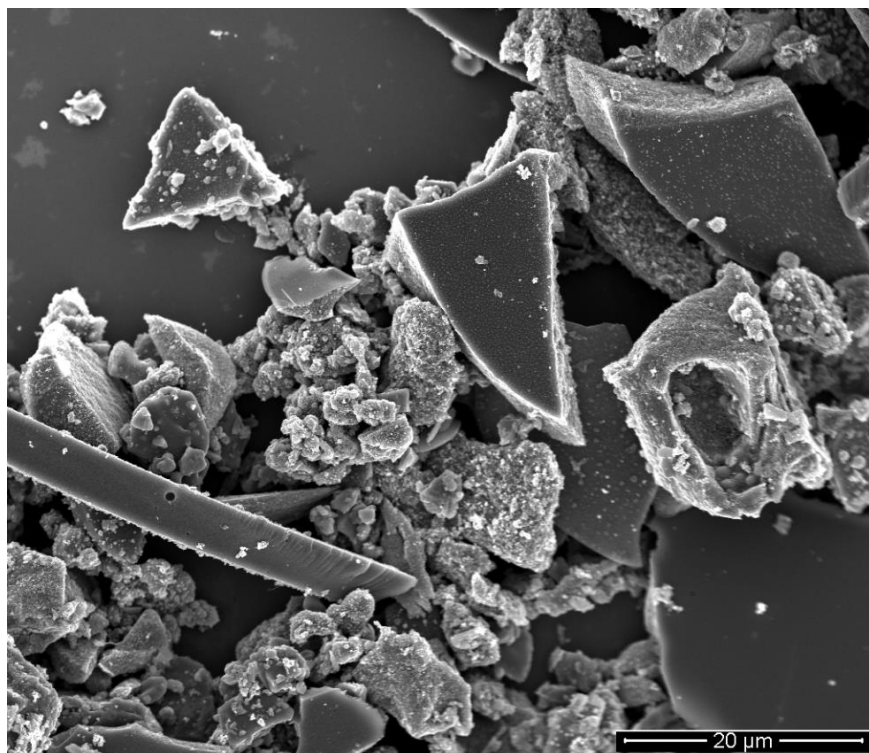
Süsinikmaterjalide SAIEUS programmiga NLDFIT mudeli järgi arvutatud poorijaotused.

Lisa 18.

Tabel 4. Süsinikmaterjalide N₂ sorptsioonianalüüsi tulemustest arvutatud eripinnad.

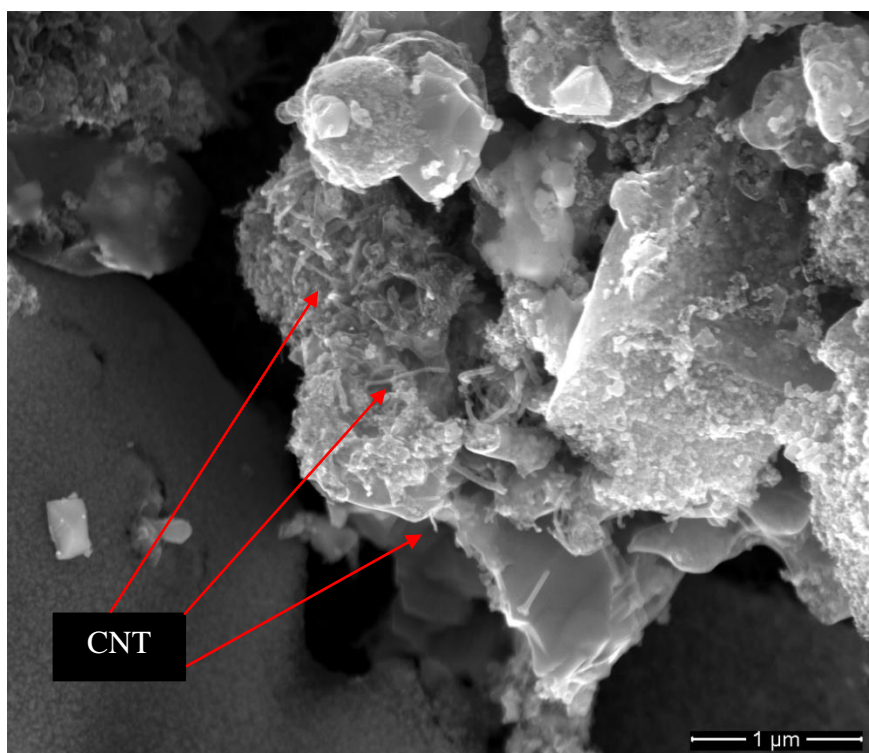
Proov	BET eripind (m ² g ⁻¹)
TiC-CDC	2 148
TiC/0,5% CNT-CDC	2 007
TiC/1% CNT-CDC	1 998
TiC/2% CNT-CDC	1 789

Lisa 19.



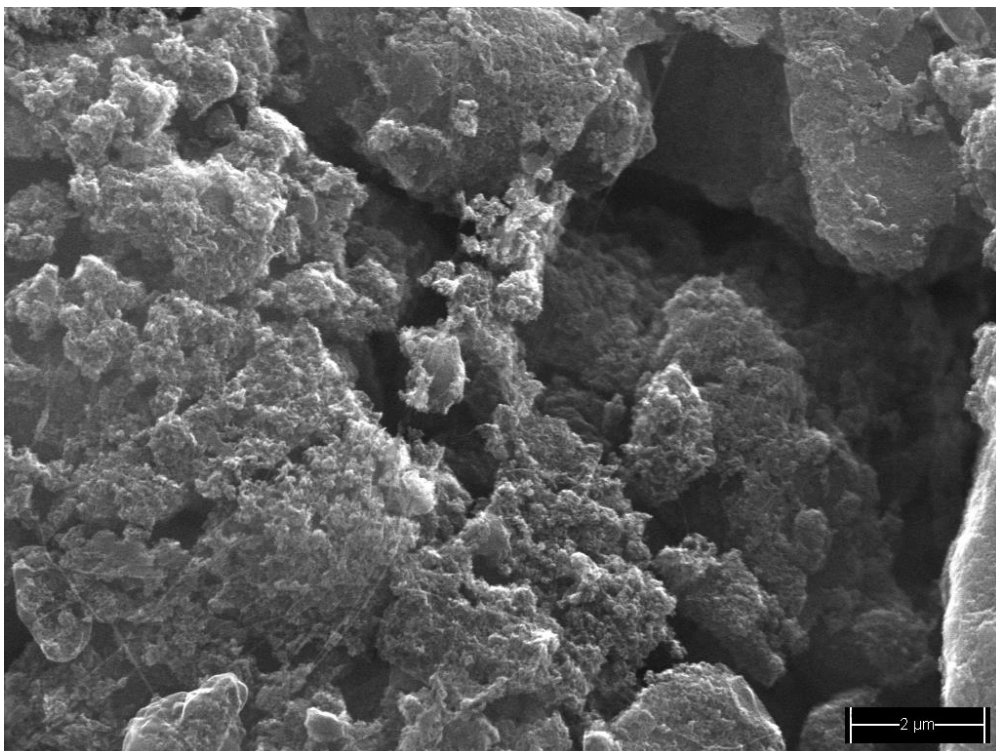
TiC SEM-i kujutis.

Lisa 20.



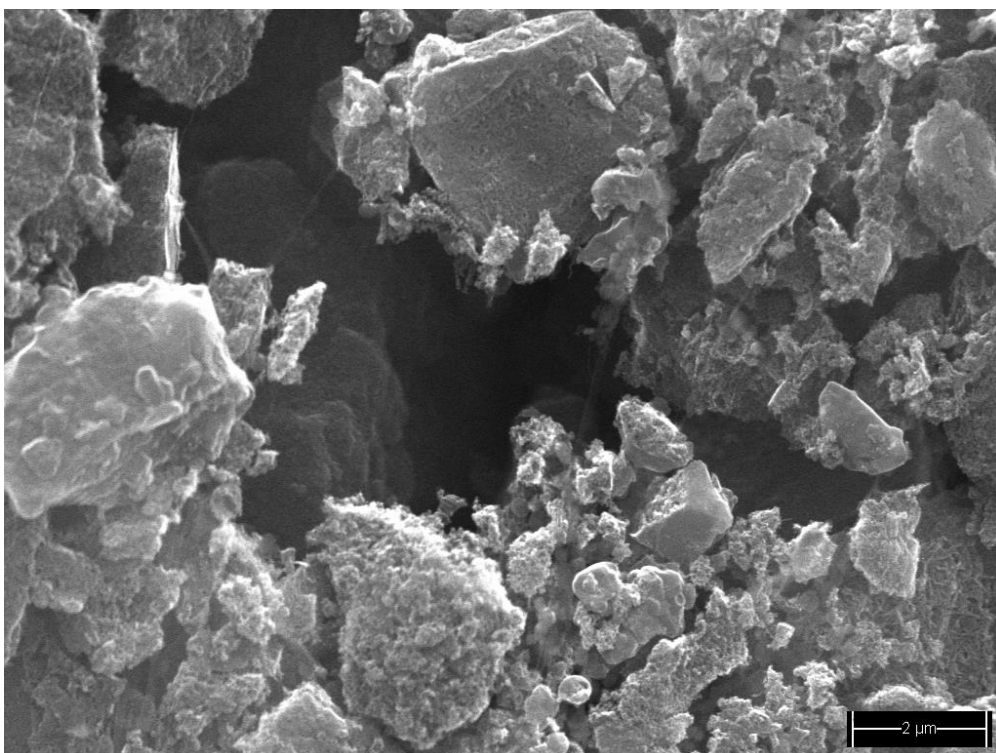
TiC/1%CNT SEM-i kujutis.

Lisa 21.



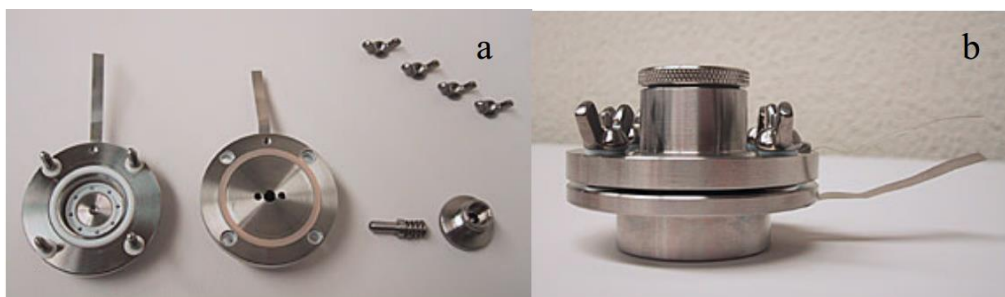
TiC-CDC SEM-i kujutis.

Lisa 22.



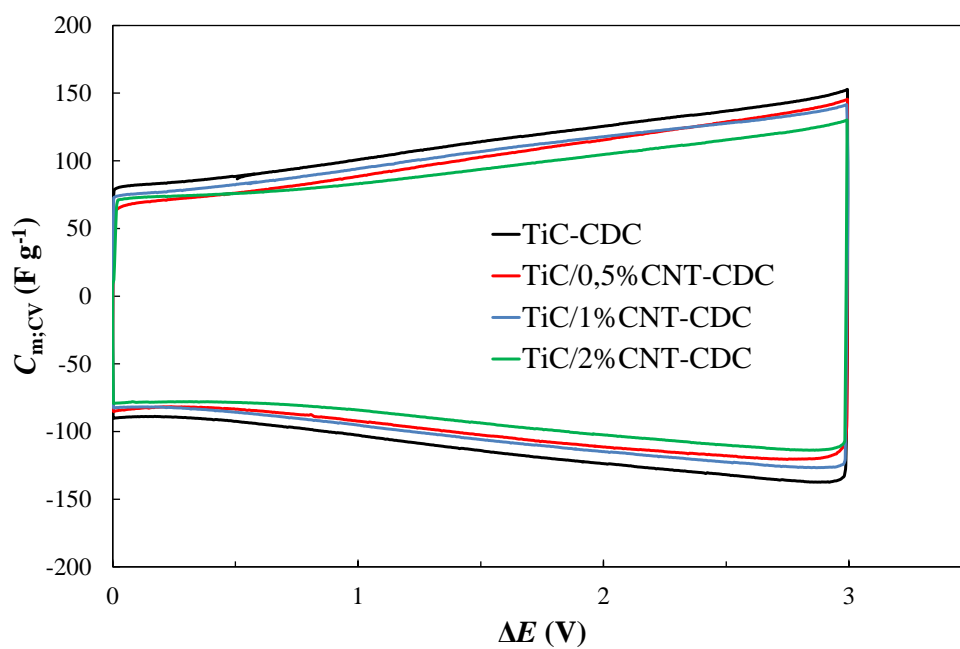
TiC/1%CNT-CDC SEM-i kujutis.

Lisa 23.



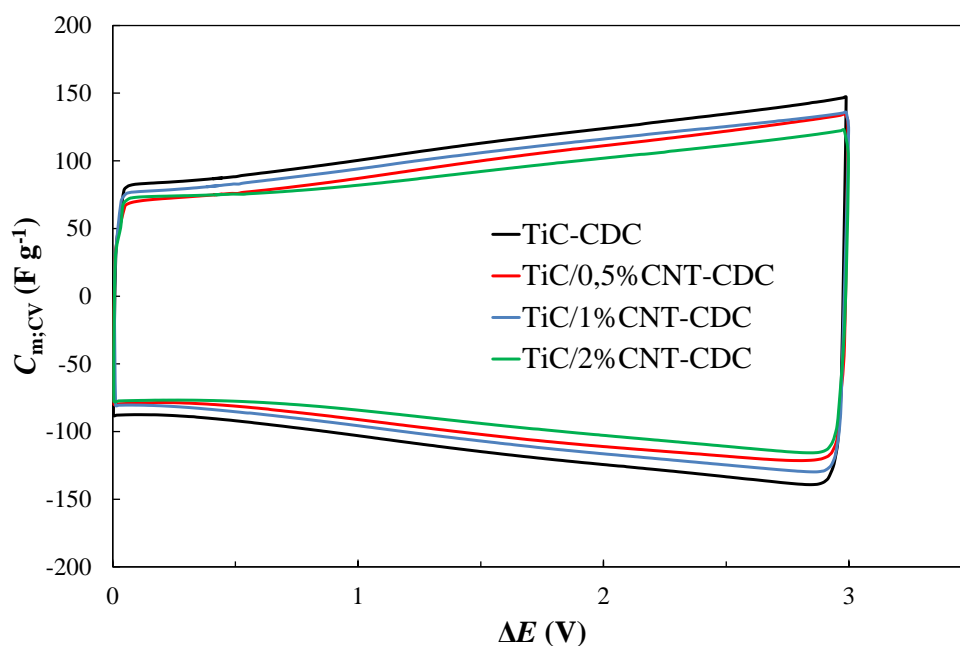
Elektrokeemiliste mõõtmiste teostamiseks kasutatud katserakk a) lahtivõetuna b) kokku panduna.

Lisa 24.



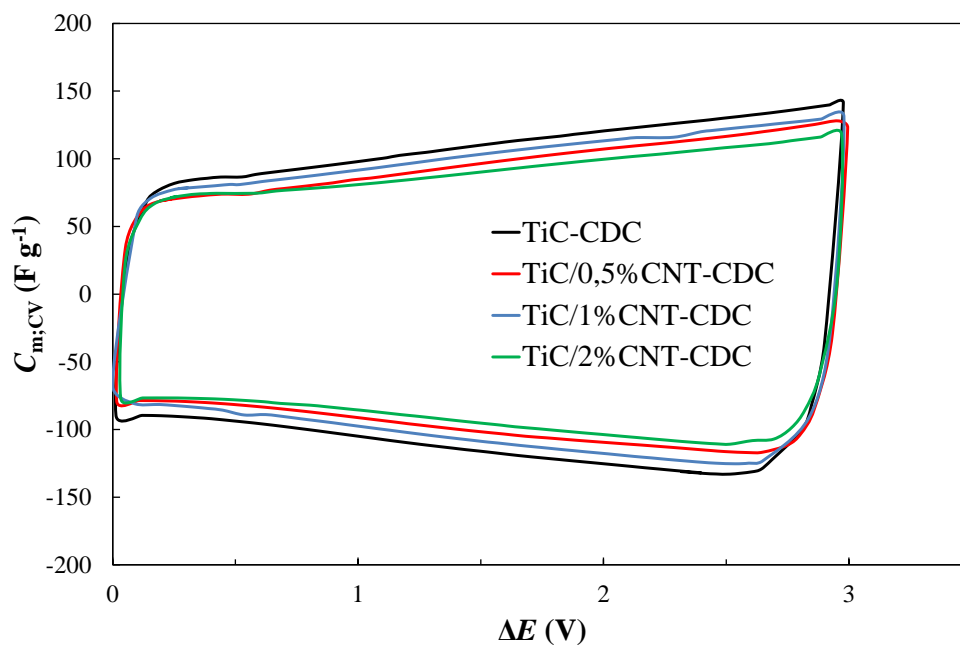
TiC-CDC, TiC/0,5% CNT-CDC, TiC/1% CNT-CDC ja TiC/2% CNT-CDC erimahtuvuse (F g^{-1}) vs katseraku potentsiaali sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Lisa 25.



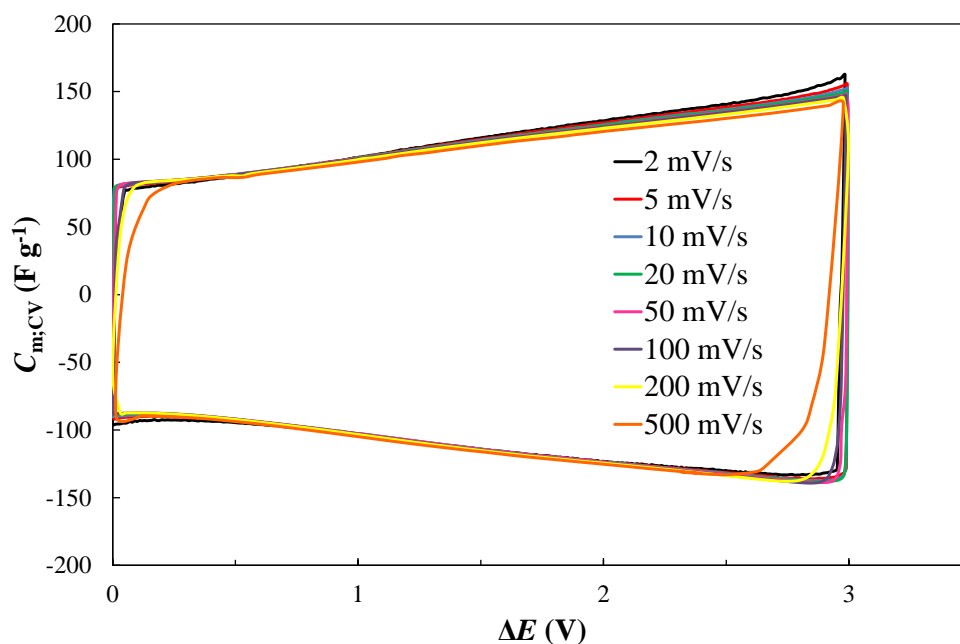
TiC-CDC, TiC/0,5% CNT-CDC, TiC/1% CNT-CDC ja TiC/2% CNT-CDC erimahtuvuse (F g^{-1}) vs katseraku potentsiaali sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Lisa 26.



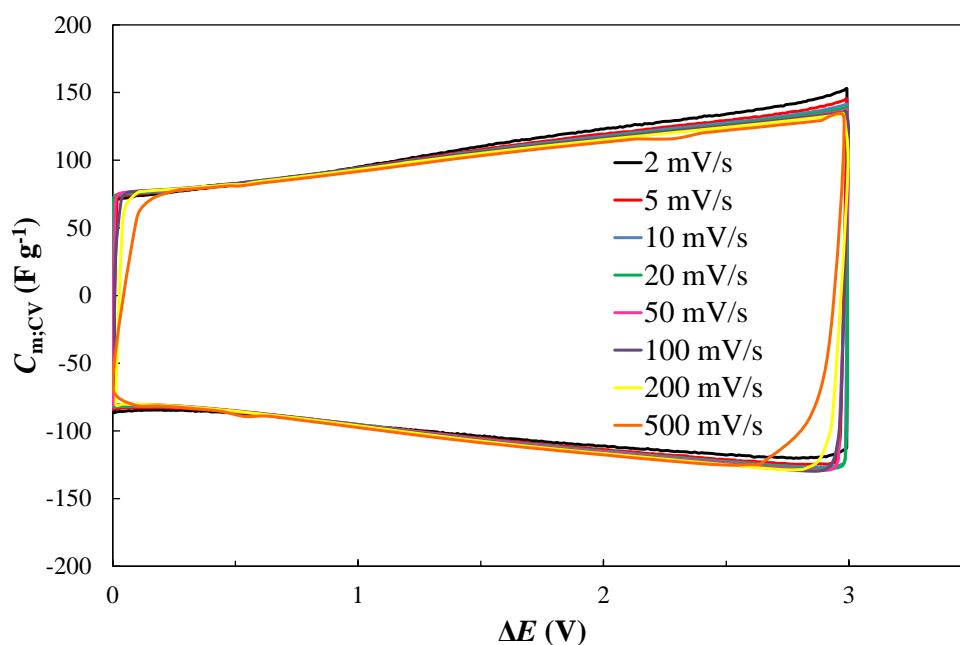
TiC-CDC, TiC/0,5% CNT-CDC, TiC/1% CNT-CDC ja TiC/2% CNT-CDC erimahtuvuse (F g^{-1}) vs katseraku potentsiaali sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Lisa 27.



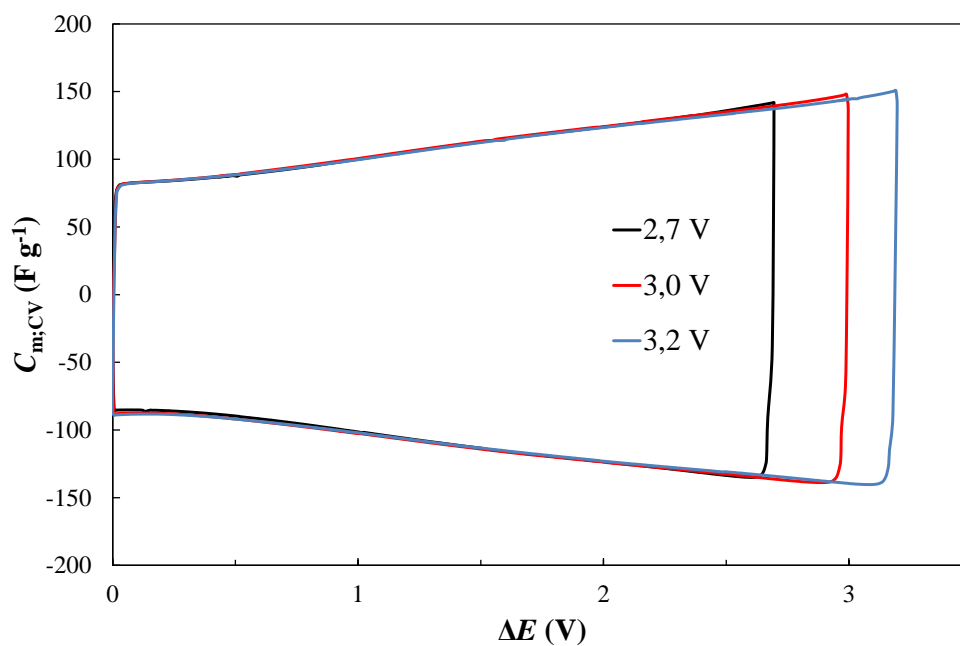
TiC-CDC materjalist elektroodidega superkondensaatori erimahtuvuse ($F\ g^{-1}$) vs katseraku potentsiaali sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis erinevatel potentsiaali laotuskiirustel.

Lisa 28.



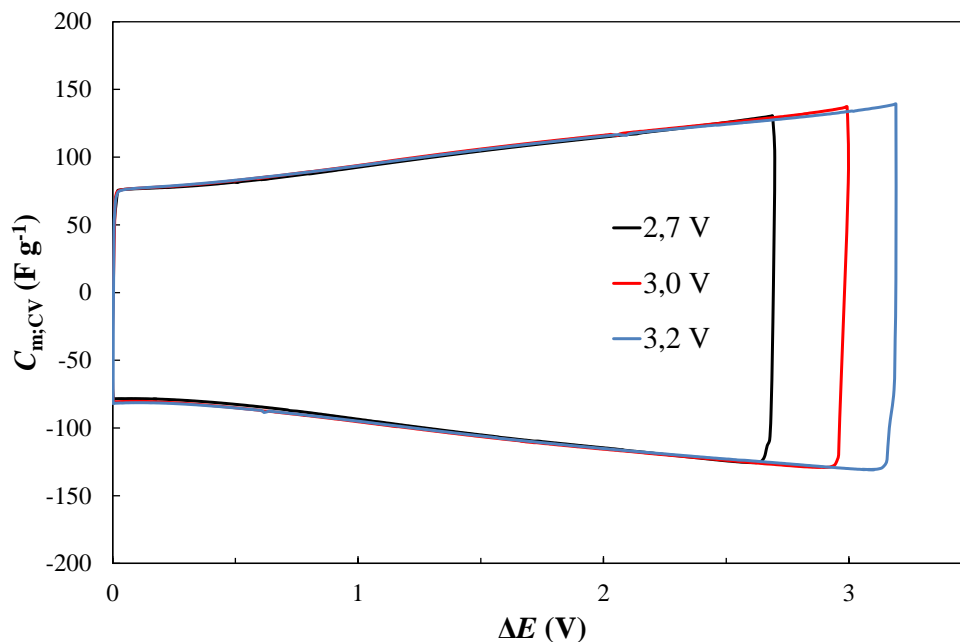
TiC/1%CNT-CDC materjalist elektroodidega superkondensaatori erimahtuvuse ($F\ g^{-1}$) vs katseraku potentsiaali sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis erinevatel potentsiaali laotuskiirustel.

Lisa 29.



TiC-CDC materjalist elektroodidega superkondensaatori erimahtuvuse (F g^{-1}) vs katseraku potentsiaali sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ erinevates potentsiaalide vahemikes.

Lisa 30.



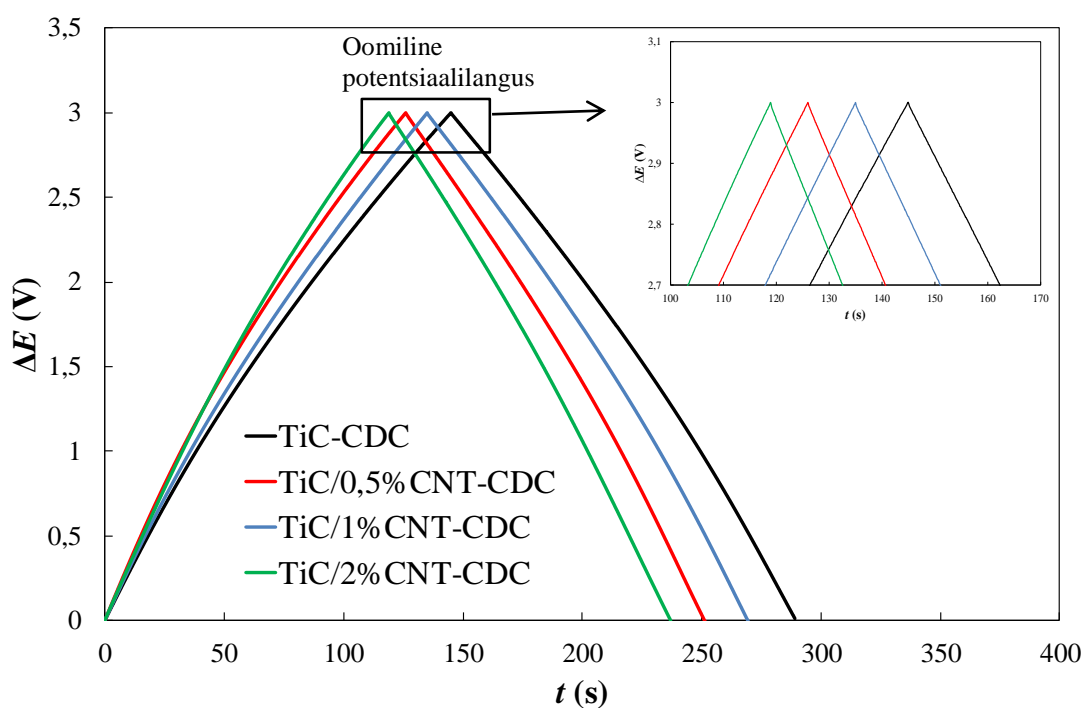
TiC/1%CNT-CDC materjalist elektroodidega superkondensaatori erimahtuvuse (F g^{-1}) vs katseraku potentsiaal sõltuvused 1 M TEMABF₄ + AN elektrolüüdis potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ erinevates potentsiaalide vahemikes.

Lisa 31.

Tabel 5. Sünteesitud süsinikmaterjalidest valmistatud elektrodidega superkondensaatorite mahtuvused süsiniku massi kohta, kus $C_{m;CV}$ on arvutatud (integreeritud) tsüklilise voltamperomeetria andmetest ($\Delta E = 3,0 \text{ V}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$), C_{cc} on konstantse voolu meetodist arvutatud mahtuvus ($\Delta E = 3,0 \text{ V}$, $j = 1 \text{ A g}^{-1}$) ja C_s on impedantsspektroskoopia andmetest arvutatud mahtuvus ($\Delta E = 3,0 \text{ V}$, $f = 1 \text{ mHz}$).

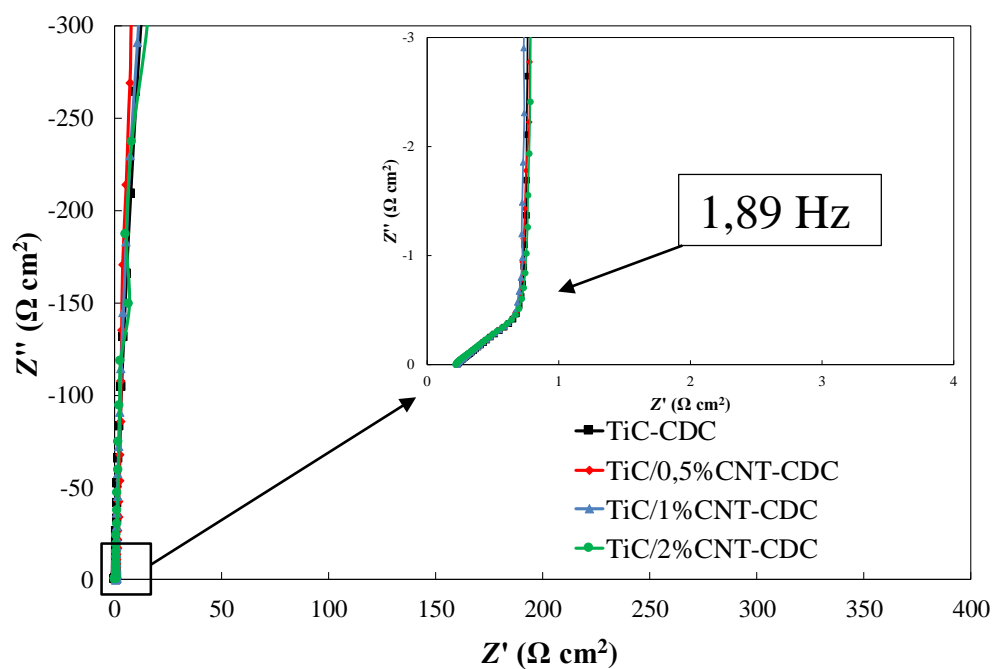
Proov	$C_{m;CV} (\text{F g}^{-1})$	$C_{cc} (\text{F g}^{-1})$	$C_s (\text{F g}^{-1})$
TiC-CDC	106	111	139
TiC/0,5% CNT-CDC	94	98	125
TiC/1% CNT-CDC	100	104	130
TiC/2% CNT-CDC	89	90	117

Lisa 32.



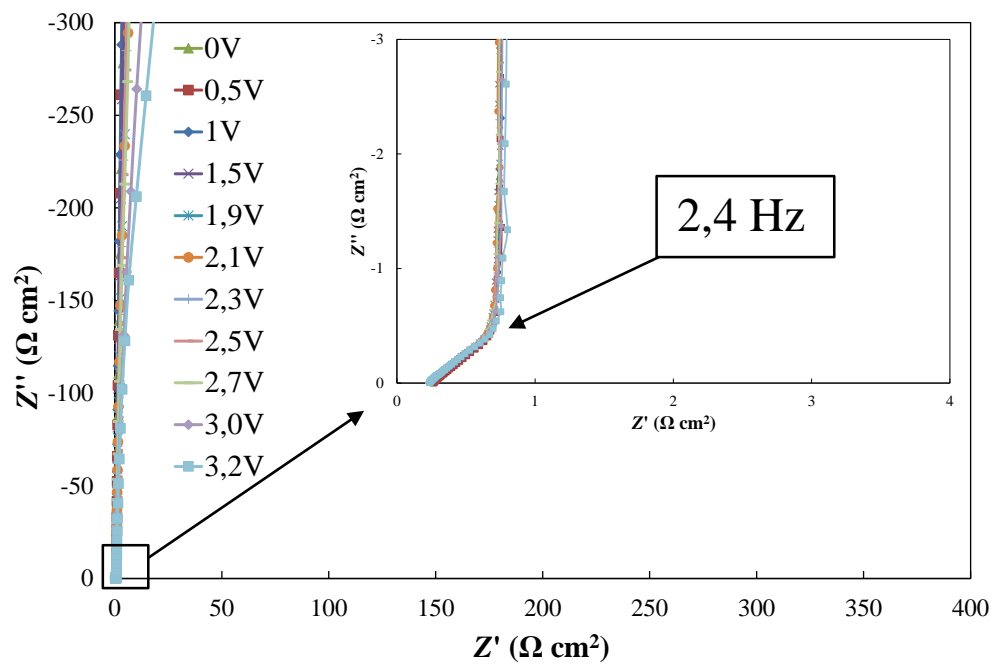
TiC-CDC, TiC/0,5% CNT-CDC, TiC/1% CNT-CDC ja TiC/2% CNT-CDC süsinikmaterjalide konstantse vooluga täis- ja tühjakslaadimise graafikud voolutihedusel $j = 1 \text{ A g}^{-1}$.

Lisa 33.



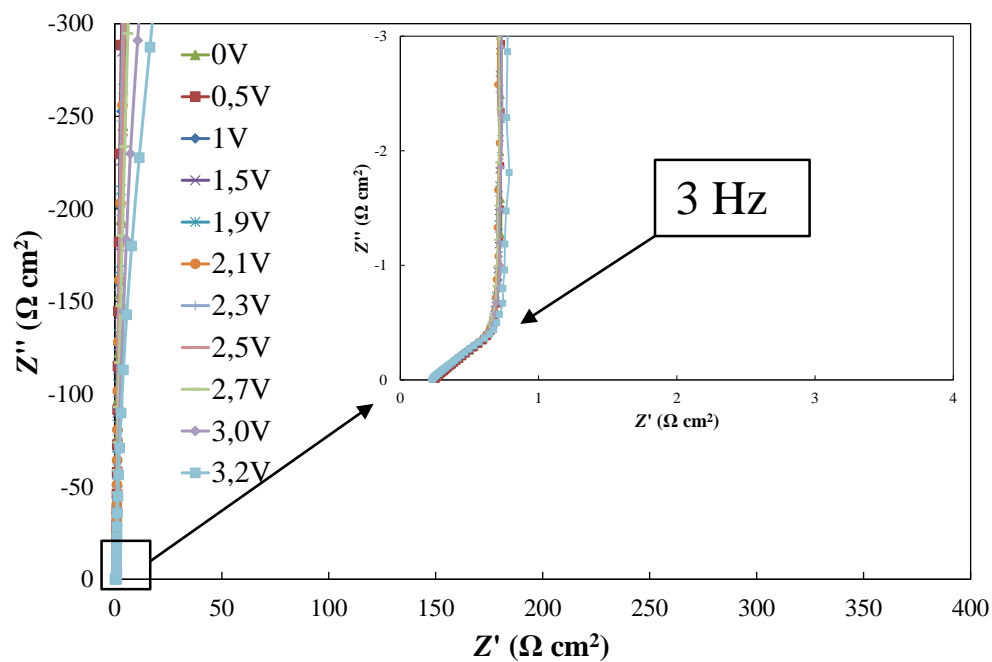
TiC-CDC, TiC/0,5%CNT-CDC, TiC/1%CNT-CDC ja TiC/2%CNT-CDC süsinikmaterjalidel põhinevate superkondensaatorite Nyquisti graafikud katseraku potentsiaalil $\Delta E = 3 \text{ V}$.

Lisa 34.



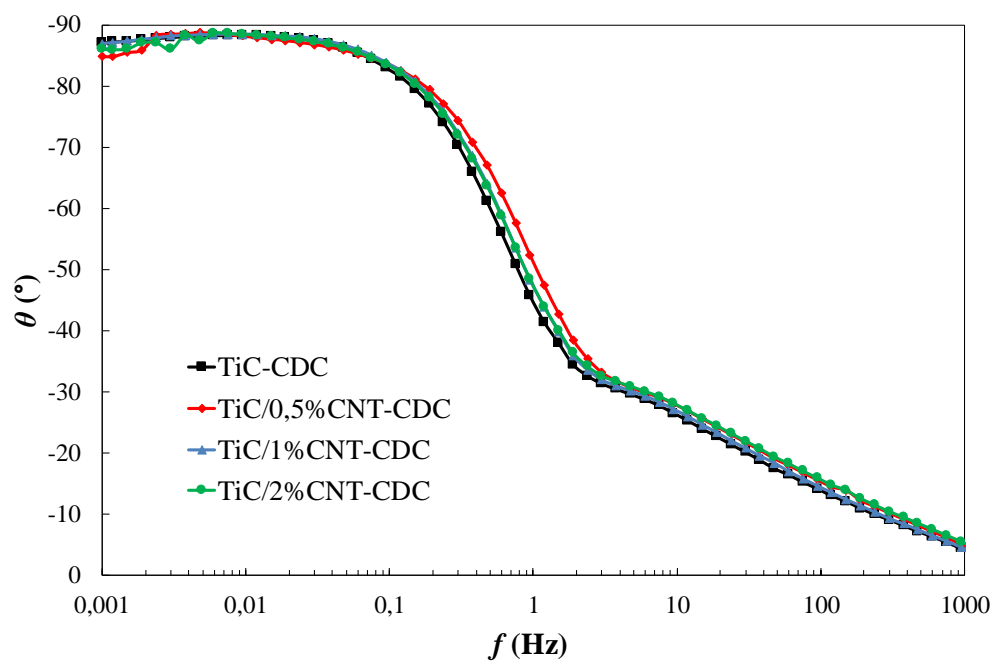
TiC-CDC süsinikmaterjalil põhineval superkondensaatori Nyquisti graafik erinevatel katseraku potentsiaalidel.

Lisa 35.



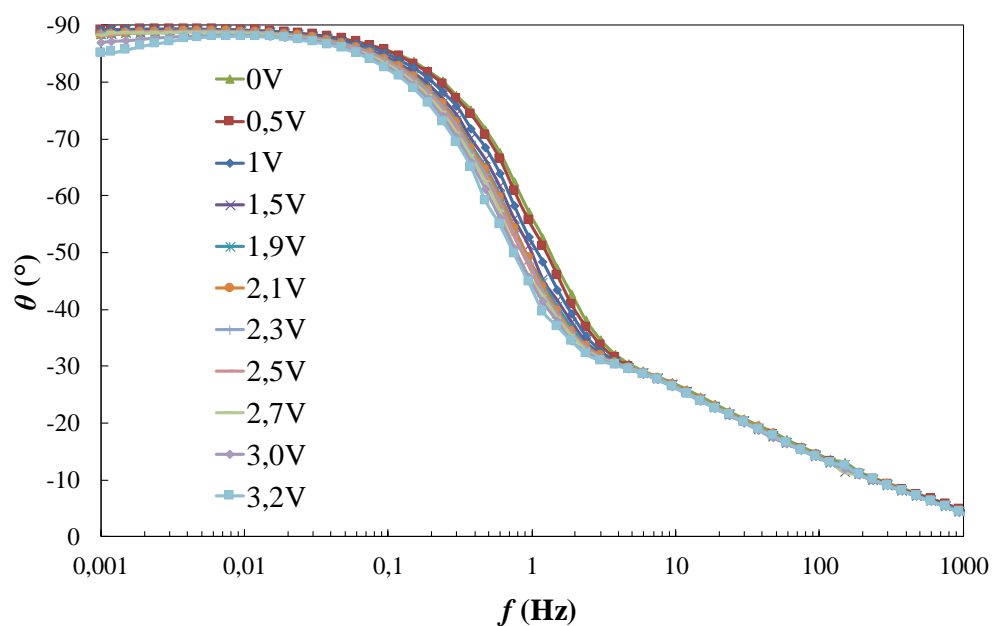
TiC/1%CNT-CDC süsinikmaterjalil põhineval superkondensaatori Nyquisti graafik erinevatel katseraku potentsiaalidel.

Lisa 36.



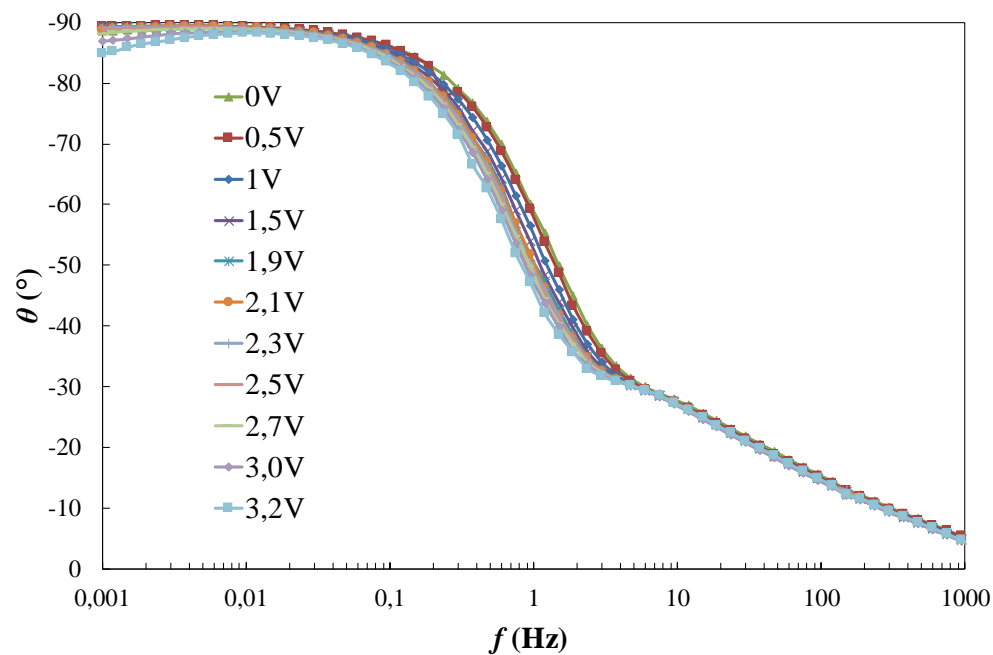
TiC-CDC, TiC/0,5%CNT-CDC, TiC/1%CNT-CDC ja TiC/2%CNT-CDC süsinikmaterjalidel põhinevate superkondensaatorite faasinurga θ sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest f katseraku potentsiaalil $\Delta E = 3 \text{ V}$.

Lisa 37.



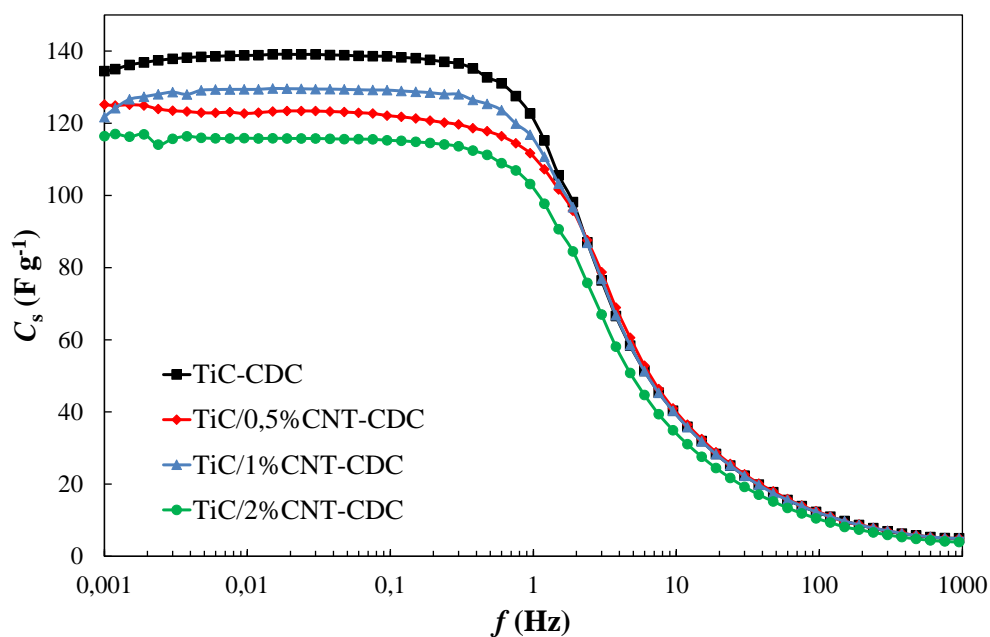
TiC-CDC süsinikmaterjalil põhineval superkondensaatori faasinurga θ sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest f erinevatel katseraku potentsiaalidel.

Lisa 38.



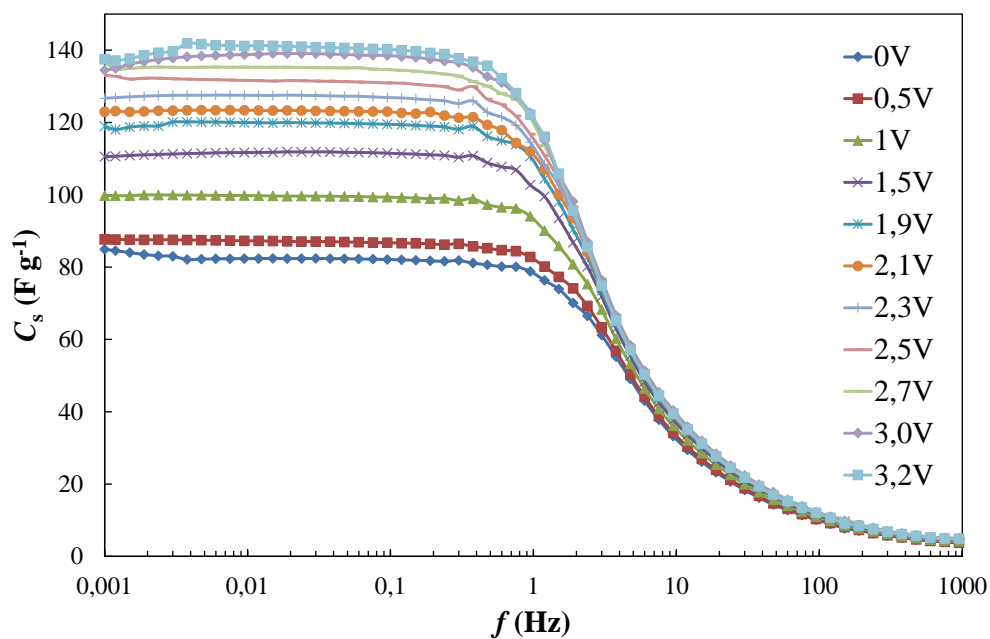
TiC/1%CNT-CDC süsinikmaterjalil põhineval superkondensaatori faasinurga θ sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest f erinevatel katseraku potentsiaalidel.

Lisa 39.



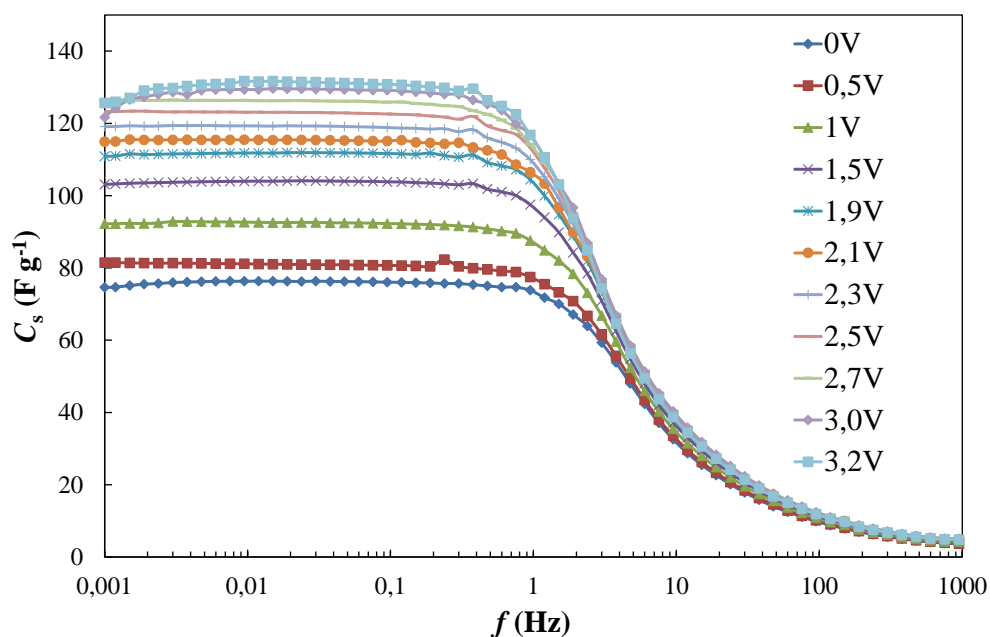
TiC-CDC, TiC/0,5% CNT-CDC, TiC/1% CNT-CDC ja TiC/2% CNT-CDC süsinikmaterjalidel põhinevate superkondensaatorite järjestikmahtuvuse C_s sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest f katseraku potentsiaalil $\Delta E = 3 \text{ V}$.

Lisa 40.



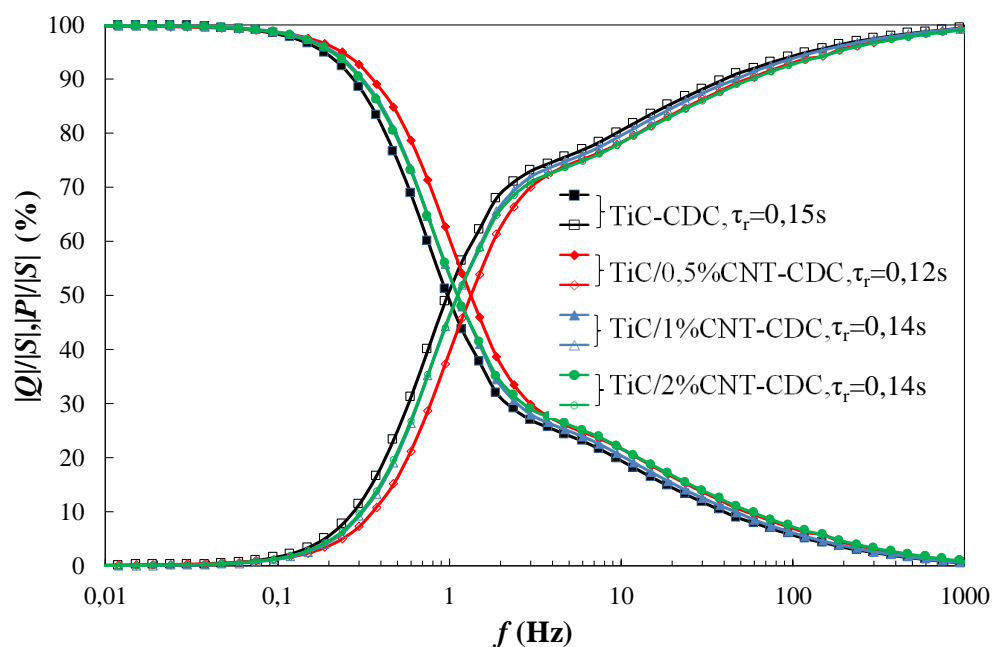
TiC-CDC süsinikmaterjalil põhineval superkondensaatori järjestikmahtuvuse C_s sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest erinevatel katseraku potentsiaalidel.

Lisa 41.



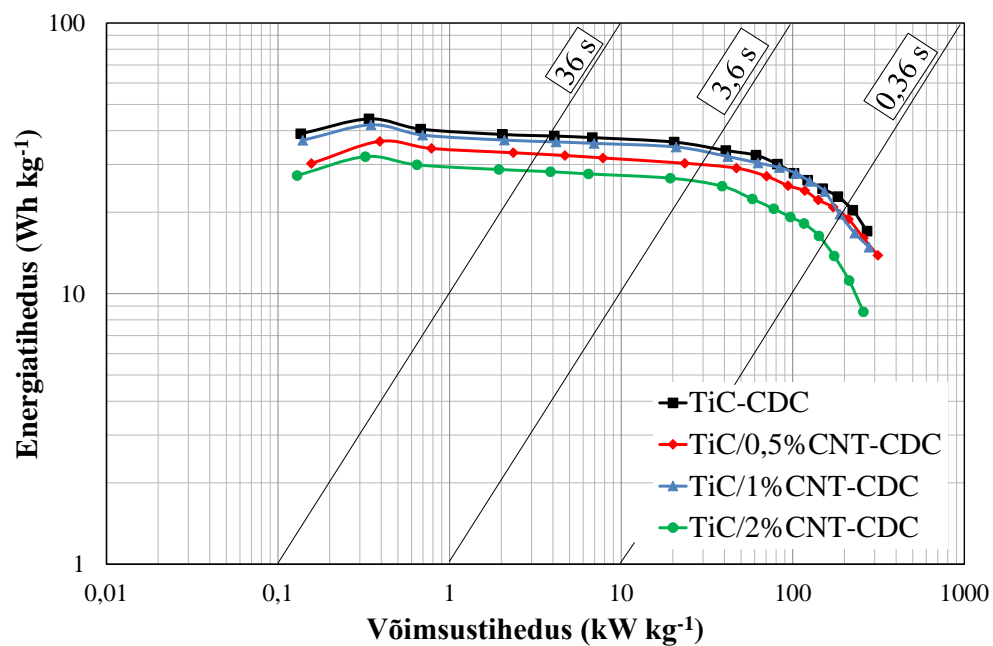
TiC/1%CNT-CDC süsinikmaterjalil põhineval superkondensaatori järjestikmahtuvuse C_s sõltuvus vahelduvvoolu sagedusest erinevatel katseraku potentsiaalidel.

Lisa 42.



TiC-CDC, TiC/0,5%CNT-CDC, TiC/1%CNT-CDC ja TiC/2%CNT-CDC süsinikmaterjalidel põhinevate superkondensaatorite kompleksvõimsuse normaliseeritud reaalosa $|P|/|S|$ ja imaginaarosa $|Q|/|S|$ suhete sõltuvused vahelduvvoolu sagedusest katseraku potentsiaalil $\Delta E = 3 \text{ V}$.

Lisa 43.



TiC-CDC, TiC/0,5% CNT-CDC, TiC/1% CNT-CDC ja TiC/2% CNT-CDC süsinikmaterjalidel põhinevate superkondensaatorite Ragone sõltuvused (elektroodi massi järgi), mis on saadud katseraku tühjaks laadimisel potentsiaalide vahemikus 3,0 V kuni 1,5 V.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Maarja Pohl,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Süsiniknanotorude mõju titaankarbiidist sünteesitud süsinikmaterjalidel põhinevate superkondensaatorite karakteristikutele,

mille juhendajateks on Indrek Tallo ja Alar Jänes,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **31.05.2016**